Von der Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

Doktors der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation:

„Ueber die Kondensation von Acenaphtenchinon mit aromatischen Hydrazinsulfosäuren"

vorgelegt von

Diplom-Ingenieur Friedrich Bub.

Referent:
Prof. Dr. SCHULTZ

Korreferent:
Prof. Dr. LINTNER

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Juni 1911.

MÜNCHEN 1911.

Druck von F. X. Seitz, München.

Dem Andenken
meines hochverehrten Gönners

Sr. Exzellenz des Reichsrates
Ritter Dr. von Clemm

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im chemisch-technischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Vorstand dieser Abteilung, Herrn Prof. Dr. Schultz, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, für das mir bewiesene Entgegenkommen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Des ferneren drängt es mich, den Rütgerswerken, A.-G., Berlin, für das mir gütigst zur Verfügung gestellte Acenaphten meinen verbindlichsten Dank zu übermitteln.

Inhalts-Angabe.

Allgemeiner Teil.

I. Einleitung 11
II. Das Acenaphtenchinon 13
III. Hydrazinverbindungen des Acenaphtenchinons . . . 18
IV. Andere Acenaphtenfarbstoffe 22

Experimenteller Teil.

V. Darstellung des Acenaphtenchinons 29
VI. Darstellung der Naphtylhydrazinsulfosäuren und mehrerer Ba-Salze 34
VII. Beschreibung dieser Säuren und ihrer Salze 38
VIII. Darstellung der Acenaphten- und Phenanthrenfarbstoffe 42
IX. Eigenschaften der Acenaphtenfarbstoffe 49
X. Eigenschaften der Phenanthrenfarbstoffe 53
XI. Ausfärbungen 58
XII. Echtheitsprüfungen 60

Vier Anlagen:

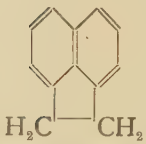
Ia u. Ib: Löslichkeit der Farbstoffe (Tabelle).
II: Graphische Darstellung ihres Kochsalzgehaltes.
IIIa u. b: Eigenschaften der Farbstoffe (Tabelle).
IVa u. b: Echtheitsprüfungen (Tabelle).

Allgemeiner Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0065

I. Einleitung.

Das *Acenaphten*  , »vielleicht der schönste der im Steinkohlenteer enthaltenen Kohlenwasserstoffe« (Berthelot)[1], beginnt in der Farbstoffindustrie eine steigende Bedeutung zu gewinnen. Gelingt es doch, aus seinem Keton und Diketon sowie aus der Naphtalsäure wertvolle Farbstoffe zu erhalten. Allerdings verflossen nahezu vierzig Jahre, ehe sich das Acenaphten zu dieser Wertschätzung durchringen konnte. Es mag wohl der Umstand mit dazu beigetragen haben, dass es früher nur schwierig möglich war, das Acenaphtèn verhältnismässig rein und in grösseren Mengen aus dem Steinkohlenteer zu isolieren. So schreibt Gräbe[2]) 1872, fünf Jahre nach der Entdeckung des Acenaphtens: »Die Reindarstellung desselben (aus dem Steinkohlenteer) war eine sehr mühsame und die Ausbeute eine geringe.« Erwähnt mag aber doch werden, dass schon um das Jahr 1883 ein als Acenaphten bezeichnetes Präparat[3]) in den Handel kam, das jedoch nicht rein war, sondern aus einem Gemenge von Acenaphten mit Fluoren bestand. Gräbe[4]) konnte dagegen 1887 ein reines Material aus Hamburg beziehen.

Heutzutage gelingt es leicht, das Acenaphten in grosser Menge und in hoher Reinheit aus dem Steinkohlenteer zu

---

[1]) Ch. Zentralblatt **1869**, S. 577. Ann. a. O., T. **68** p. 541.

[2]) Ann. **163** (1872) S. 364.

[3]) Ann. **227** (1885) S. 133, Ann. **290** (1896) S. 206 Anm.

[4]) Ber. **20** (1887) S. 658.

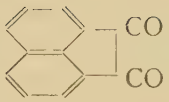
gewinnen. Weger[1]) erwähnt in einem 1908 gehaltenen Vortrage über *„Seltenere und Reinpräparate aus Steinkohlenteer“* unter anderem: »dass es ein Irrtum sei, anzunehmen, der oder jener Körper aus Steinkohlenteer sei überhaupt nicht in genügender Menge oder aber nicht billig genug herzustellen. Denn was zunächst die *Menge* anbelange, so würde, wenn ein Körper, wie zum Beispiel Acenaphten oder Fluoren, nur zu 1 Proz. oder sogar nur $^1/_4$ Proz. im Teer vorhanden wäre, dieses eine Viertelprozent bei einer jährlichen Steinkohlenteerproduktion von weit über 600000 t in Deutschland schon 150 Wagenladungen ausmachen. Was die *Preise* betreffe, so wäre es bei regelmässiger laufender Herstellung im grossen möglich, Produkte, die jetzt nur als wissenschaftliche Präparate Verwendung finden, der Farbstoff- oder Heilmittelindustrie zu einem diskutabeln Preis zur Verfügung zu stellen, sobald diese Industrien sich ernstlich dafür interessieren. Was ferner den *Reinheitsgrad* anbelange, so sei schon seit vielen Jahren eine grosse Anzahl von mehrfach durch Patente geschützten Verfahren ausgearbeitet und zum Teil versuchsweise in Betrieb genommen worden, welche gestatten, auch die zurzeit weniger bekannten Körper der Technik zugänglich zu machen und in genügender Menge resp. gewünschtem Grade der Reinheit an den Markt zu bringen.«

Die Grossindustrie hat auch schon begonnen, die Folgerungen aus dieser Möglichkeit zu ziehen. Es erscheint sogar nicht ausgeschlossen, dass mit der Zeit das *Acenaphten* und einige andere Steinkohlenteerprodukte wie *Phenanthren, Karbazol* etc. eine grössere Bedeutung für die Farbstoffindustrie erlangen als das bis jetzt noch den Markt beherrschende *Anthrazen.*

Die technisch wichtigsten Derivate des Acenaphtens sind das *Acenaphtenon*, das *Acenaphtenchinon* und die durch weitere Oxydation entstehende *Naphtalsäure.*

---

[1]) Ztschr. f. angew. Chemie, **22.** Jahrg., S. 338.

II. Das Acenaphtenchinon. 

Das Acenaphtenchinon gehört wie das Phenanthrenchinon zur Klasse der *o-Diketone*. Die beiden Karbonylgruppen sind unter sich verbunden. Das Acenaphtenchinon zeigt daher im wesentlichen alle jene Eigenschaften, welche den o-Diketonen zukommen.

Es wird erhalten durch Oxydation von Acenaphten mit Bichromat in Eisessig. Dabei ist die Einhaltung gewisser Bedingungen erforderlich.

Die ersten Versuche, Acenaphten zu oxydieren, hatten als Resultat nur die Gewinnung von *Naphtalsäure*, $C_{10}H_6\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$, einer o-Dikarbonsäure, welche unter Sprengung des Seitenringes entsteht. Da sie gut charakterisierte Eigenschaften besitzt und auch als Endprodukt aller in der Seitenkette substituierten Acenaphtenderivate bei deren Oxydation erhalten wird, erscheint es erklärlich, dass sich die ersten Bemühungen bei der Untersuchung des Acenaphtens auf die Gewinnung dieser Säure richteten. Durch die synthetische Darstellung der Naphtalsäure aus *o-Nitronaphtoësäure*[1]) gelang es ja bekanntlich, die Konstitution des Acenaphtens aufzuklären.

Behr und van Dorp[2]) unternahmen es zuerst, das Acenaphten zu oxydieren (1873). Beim Erhitzen mit einem Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und verd. H_2SO_4 wurde der Kohlenwasserstoff sehr energisch angegriffen und hinterliess nach längerem Kochen ein rötliches Pulver, das nach Auskochen mit Alkohol und Sublimation rötlich gefärbte Blättchen von Naphtalsäure ergab. (Reine *Naphtalsäure* bildet weisse Nadeln vom Schmpt. 266°.)

---

[1]) Ber. **20** (1887) S. 237 ff.

[2]) Ber. **6** (1873) S. 60 ff.

In einer weiteren Mitteilung (1874)[1] ergänzen die beiden Autoren ihre Angaben dahin, dass ein bestimmtes Mischungsverhältnis sich am besten zur Oxydation eigne. Letztere dürfe zunächst nur durch schwaches Erwärmen eingeleitet werden, erst später dürfe gekocht werden. Als Oxydationsprodukt hinterbleibe eine rötlich gelbe, krümliche Masse. Die Ausbeute an sublimierter Naphtalsäure betrage 16 bis 20 Proz.

Ein weiterer Oxydationsversuch wurde von Terrisse[2]) angestellt (1883). Dieser versuchte zunächst, eine bessere Ausbeute an Naphtalsäure durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung, Kaliumpermanganat, Salpetersäure zu erzielen, begnügte sich aber schliesslich mit der von Behr und Dorp angegebenen Vorschrift, die ihm 12 bis 22 Proz. vom Gewicht des Acenaphtens an sublimiertem Naphtalsäureanhydrid ergab. Beim Ausziehen des rohen Oxydationsgemisches mit Kalilauge hinterblieb neben Acenaphten ein nicht saures, braunes, unsublimierbares Oxydationsprodukt, das bei weiterer Oxydation keine Naphtalsäure lieferte, sondern unter CO_2-Entwicklung zerstört wurde.

Die Ursache der geringen Ausbeute an Naphtalsäure lag daran, dass nach den angegebenen Verfahren eine zu grosse Menge anderer Oxydationsprodukte entstand. Eine eingehendere Untersuchung dieser Körper wurde erst von Gräbe und seinen Schülern in die Wege geleitet. Es gelang ihnen nicht nur, das Acenaphtenchinon und das *Bi-Acenaphtylidendion* $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix} C = C \\ | \quad\quad | \\ COOC \end{matrix}\right\rangle C_{10}H_6$ daraus zu isolieren, sondern sie konnten auch andere sauerstoffhaltige Derivate neu herstellen. Auch für die quantitative Ueberführung von Acenaphten in Naphtalsäure *(93 Proz.)* fanden sie neue Vorschriften.

Als Vorversuch in dieser Richtung sind die von Gräbe und Veillon[3]) mitgeteilten Bemühungen zu betrachten. Die

---

[1]) Ann. **172** (1874) S. 266 ff.

[2]) Ann. **227** (1885) S. 135/136.

[3]) Ber. **20** (1887) S. 657 ff.

beiden Forscher beschreiben die nach Behr und Dorp erhaltenen Produkte als hochschmelzende und in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Substanzen. Beim Erhitzen sublimierten unter starker Verkohlung des Rückstandes rote Nadeln. Beim Lösen in Chloroform und Fällen mit Alkohol wurde ein Produkt von der ungefähren Zusammensetzung $C_{24}H_{12}O_2$ (Biacenaphtylidendion) und dem Schmpt. 260° bis 269° erhalten.

Eine chinonartige Verbindung dagegen entstand bei der Oxydation von in Eisessig gelöstem Acenaphten mit Chromsäure oder chromsaurem Kali. Durch Umkristallisation aus Chloroform wurde eine gelbrote Substanz erhalten, aus Nadeln oder säulenförmigen Kristallen bestehend, mit einem Schmelzpunkt von ca. 230° und mit einer Formel, die der des Acenaphtenchinons angenähert entsprach. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat wurde Naphtalsäure erhalten.

Es wurde somit das Vorhandensein von mindestens zwei verschiedenen Körpern in diesen Nebenprodukten festgestellt. Ein genauerer Einblick in ihre Eigenschaften wurde aber erst erlangt, nachdem Gräbe und Gfeller die Methoden ihrer Reingewinnung ausgearbeitet hatten. Die dabei zu beachtenden Massregeln sind in zwei grösseren Abhandlungen 1892[1]) und 1893[2]) niedergelegt.

Nach dieser Methode, welche auch jetzt noch massgebend ist, entsteht das Chinon durch unvollkommene Oxydation des Acenaphtens in Eisessig mit festem Bichromat. Bei Verwendung des Kaliumsalzes ist die Ausbeute zwar gering, erhöht sich aber sehr bei Verwendung des kristallwasserhaltigen Natriumsalzes. Wie Gräbe und Gfeller vermerken, war die Ausbeute in letzterem Falle anfangs nur 15 Proz., konnte aber später bis zu *41 Proz.* gesteigert werden. Wesentliche Bedingung dabei ist, dass die Reaktion möglichst rasch verläuft, damit kein zu grosser Teil des Chinons zu Naphtalsäure weiter oxydiert wird. Francesconi

[1]) Ber. **25** (1892) S. 652 ff.
[2]) Ann. **276** (1893) S. 1 ff.

und Pirazzoli[1]) erzielten sogar eine Ausbeute von 55 Proz. Versuche, als Oxydationsmittel Braunstein und Schwefelsäure oder Salpetersäure zu verwenden, ergaben ein durchaus unbefriedigendes Resultat.[2])

Die Isolierung des Chinons erfolgt in ihren Grundzügen nach Gräbe und Gfeller in der Weise, dass nach vollendeter Oxydation das Reaktionsgemisch nach Verdünnen mit Wasser und Abfiltrieren, wobei ein hochroter Körper zurückbleibt, zunächst mit Sodalösung behandelt wird, um das Naphtalsäureanhydrid zu entfernen und dann mit einer Bisulfitlösung erwärmt wird, um das Acenaphtenchinon zu lösen. Der Rückstand besteht im wesentlichen aus Bi-Acenaphtylidendion. Aus der Sulfitlösung wird das Acenaphtenchinon durch Säuren ausgefällt und durch Umkristallisation gereinigt.

Das Acenaphtenchinon kristallisiert und sublimiert mit rein gelber Farbe. Sein Schmelzpunkt ist 261° (korrig.) bezw. 253° (unkorrigiert, Berend u. Herms).[3] Es kann aus Eisessig, Benzol, Toluol, Alkohol und verdünnter Salpetersäure (Francesconi und Pirazzoli l. c.) umkristallisiert werden. Das Absorptionsspektrum wurde von Baly und Steward[4]) untersucht. Beim Behandeln mit konzentriertem Alkali geht es in *Naphtaldehydsäure* $C_{10}H_6\begin{cases}C{=}O\\ H\\ CO\,OH\end{cases}$ über. Bei der Reduktion mit Zinkstaub bildet es *Acenaphtenon* $C_{10}H_6\begin{cases}CO\\ |\\ CH_2\end{cases}$. Gibt wie das Phenanthrenchinon die sogenannten Laubenheimerschen Reaktionen.

Es reagiert mit *Hydroxylamin* und *Hydrazin* unter Bildung von *Oximen* und *Hydrazonen* (Gräbe, Gfeller l. c.);

reagiert ferner mit *Semicarbazid* (Francesconi, Pirazzoli l. c.).

---

[1]) Chem. Centralbl. **1903** S. 881/82; Gazz. chem. ital. **33** I. S. 36 ff.

[2]) Patentanmeldung Kalle & Co., Biebrich a. Rh. Ausgelegt 1. 8. 10.

[3]) J. pr. Ch. **60**, 1 ff.

[4]) Ch Centralbl. **1906** (I) S. 820; J. Chem. Soc. London **89**, 502 ff.

Tritt mit *Acetessigester*, *Salizylaldehyd* und *Benzaldehyd* unter Bildung von Kondensationsprodukten zusammen (Recchi)[1].

Mit *aromatischen o-Diaminen* entstehen Verbindungen vom Typ der *Chinoxaline*,

mit *aliphatischen Diaminen* bildet es *Diazine*

und mit *Harnstoff Ureïde* (Ampola, Recchi)[2].

Phenylmagnesiumbromid erzeugt *Glykolderivate* (Beschke, Kitay)[3].

Bei Gegenwart von Kondensationsmitteln reagiert es sowohl mit *aromatischen Kohlenwasserstoffen*,

wie mit *Dimethylanilin und Phenolen* (Zsuffa)[4].

Mit *Acenaphtenon* kondensiert es sich zu *Bi-Acenaphtylidendion*, einem roten Farbstoff.[5])

Indigoïde Farbstoffe entstehen durch Kondensation mit *Indoxyl*, *Thioindoxyl* und deren Derivaten (Grob[6] und Friedländer)[7].

Phenylierte o-Diamine erzeugen *Azoniumfarbstoffe* (Ullmann und Cassirer)[8].

Durch Kondensation mit aromatischen Hydrazinsulfosäuren entstehen ebenfalls Farbstoffe, die den Gegenstand vorliegender Untersuchung bilden.

---

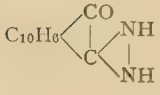
[1]) Chem. Centralbl. **1903** (I.) S. 639.
[2]) Chem. Centralbl. **1899** (II.) S. 338 ff.
[3]) Ann. **369** (1909) S. 184 ff.
[4]) Ber. **43** (1910) S. 2915 ff.
[5]) D. R.-P. 212858
[6]) Ber. **41** (1908) S. 3331 ff.
[7]) Monatshefte f. Ch. **29** S. 375 ff.; Ber. **41**, 772.
[8]) Ber. **43**, 439 ff.

III. Hydrazinverbindungen des Acenaphtenchinons.

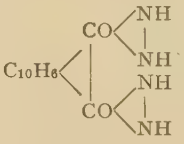
Von den Hydrazinverbindungen des Acenaphtenchinons sind bisher nur die mit *Hydrazinhydrat*, *Hydrazinsulfat* und *Phenylhydrazin* bekannt geworden.

Die Einwirkung von *Hydrazinhydrat* (Berend und Herms[1]) auf Acenaphtenchinon erfolgt wie bei allen o-Diketonen derart, dass beide Sauerstoffatome nacheinander durch den Rest (·NH—NH·) ersetzt werden unter Bildung von Derivaten des *Hydrazinmethylens:* $CH_2\langle{}^{NH}_{NH}$. Das *Monohydrazinderivat* (I) bildet Kriställchen vom Schmpt. 140°, das *Dihydrazinderivat* (II) solche vom Schmpt. 192°. Beide Verbindungen kondensieren sich wieder mit *m-Nitrobenzaldehyd*. Das aus dem Monohydrazinderivat erhaltene Produkt (III) bildet strohgelbe Nadeln vom Schmpt. 253°. Die beiden aus dem Dihydrazinderivat erhaltenen Produkte (IV und V) bilden gelbe Tafeln vom Schmpt. 215° bezw. glitzernde Tafeln vom Schmpt. 246°.

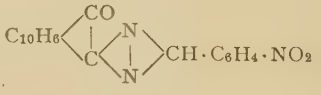
I.



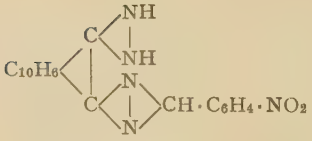
II.



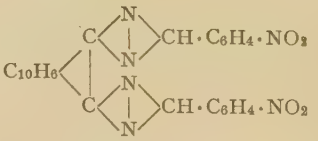
III.



IV.



V.



Die Einwirkung von *Hydrazinsulfat* und *Phenylhydrazin* auf Acenaphtenchinon erfolgt dagegen in normaler Weise,

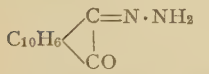
[1]) J. pr. Ch. **60** S. 1 ff.

indem beide Sauerstoff-Atome nacheinander ersetzt werden durch den Rest ($=N-NH_2$) unter Bildung von *Hydrazonen*.

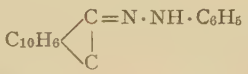
Mit *Hydrazinsulfat* in alkoholischer Lösung erhielten Francesconi und Pirazzoli[1]) das einfachste *Monohydrazon* (VI) in gelben Kristallen vom Schmpt. 240°—241°.

Mit *Phenylhydrazin* erhielten Gräbe und Gfeller[2]) durch Erhitzen molekularer Mengen in alkoholischer Lösung das *Monohydrazon* (VII) in orangerot gefärbten Nädelchen vom Schmpt. 179° und durch Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 130°—140° das *Dihydrazon* (VIII) in dunkelgelben Nädelchen vom Schmpt. 219°.

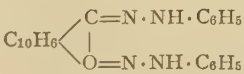
VI.



VII.



VIII.



Vergleicht man diese Verbindungen in bezug auf ihre Konstitution, so ergibt sich die Tatsache, dass sie zwar alle Farbstoffcharakter besitzen, indem sie einerseits als *Chromophore* die *Karbonyl-* (*:CO*) und die *Azingruppe* (*:N—N:*), anderseits als *Auxochrome* die *Amido-* (*·NH₂*) bezw. *Imidogruppe* (*:NH*) enthalten, eine Eigenschaft, die auch mehr oder minder stark in der gelben Farbe der Produkte in Erscheinung tritt. Für die Zwecke der *Technik* können sie jedoch infolge ihrer Unlöslichkeit in Wasser nicht verwendet werden.

Es erschien nun interessant, die Hydrazinverbindungen des Acenaphtenchinons durch Einführung von *Sulfo*gruppen wasserlöslich zu machen, und die so erhaltenen Farbstoffe mit den aus *Phenanthrenchinon* analog erhaltenen zu vergleichen. Als vorteilhaft zu diesem Zwecke erwies sich die Verwendung der *Hydrazinsulfosäuren*.

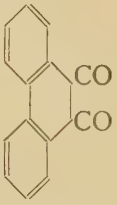
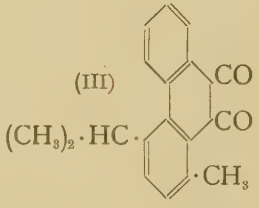
Die erste Verwendung dieser Säuren zur Darstellung von Farbstoffen wurde im Jahre 1885 bekannt durch das D. R.-P. 34294 der Bad. Anilin- und Sodafabrik. Dieses

[1]) Ch. Centralbl. **1903** I, S. 881/882.

[2]) Ann. **276** (1893) S. 10/11.

behandelt die Herstellung von *Tartrazin* und dessen Homologen durch Einwirkung von *Phenylhydrazinsulfosäure* und deren Homologen auf *Dioxyweinsäure* (I). Durch Uebertragung dieses Verfahrens auf *aromatische Diketone* wurden in der Folge eine Reihe ebenso echter Farbstoffe, als Vertreter einer neuen Farbstoffklasse, gewonnen.

So wurden aus *Phenanthrenchinon* (II) (D. R.-P. 40745, Aktiengesellschaft f. Anilinfabrikation, Berlin 1887) orange bis rote Farbstoffe, aus *Retenchinon* (Methylisopropylphenanthrenchinon, D. R.-P. 46746) (III) orange bis blaurote Farbstoffe und aus *Benzil* $\begin{matrix} C_6H_5—CO \\ | \\ C_6H_5—CO \end{matrix}$ (D. R.-P. 45272) gelbe bis orangerote Farbstoffe erhalten.

(I) $\begin{matrix} HOOC—CO \\ | \\ HOOC—CO \end{matrix}$ (II)  (III) 

Aus *Acenaphtenchinon* entstehen durch Einwirkung von *Phenyl-* und *Naphtylhydrazinsulfosäuren* gelbe bis orange Farbstoffe.

Zur *Kondensation* wurden verwendet von den Phenylhydrazinsulfosäuren die *p*-Verbindung und von den Naphtylhydrazinsulfosäuren als α-Verbindungen die 1,4 – 1,5 – 1,6 1,8 Säuren und als β-Verbindungen die 2,5 – 2,7 – 2,8 Säuren.

Von den *Naphtylhydrazinsulfosäuren* sind bis jetzt folgende bekannt:

1,2 Verbindung, von Cleve[1]) aus Diazonaphtalinsulfosäure durch Reduktion in glimmerähnlichen Blättchen erhalten, dann

1,4 Verbindung, zuerst von Schultz (D. R.-P. 40745)[2]

[1]) Ber. **24**, 3474.

[2]) Friedländer S. 550/60; Ber. **20**, 669.

aus Naphtionsäure als schwerlösliche glänzende Blättchen erhalten und von Erdmann[1]) näher untersucht, dann

1,5 Verbindung, von Erdmann (l. c.) aus 1,5 Naphtylaminsulfosäure als mikroskopische Blättchen erhalten, dann

1,8 Verbindung aus 1,8 Naphtylaminsulfosäure von demselben Forscher in schwerlöslichen mikroskopischen Blättchen erhalten, dann

2,6 Verbindung, von Schultz (l. c.) aus der β-Naphtylaminsulfosäure sog. Brönnerschen Säure in glänzenden Blättchen erhalten, dann ein Gemisch von

2,6 mit 2,7 Verbindung, von demselben Forscher (l. c.) aus β-Naphtylamin-δ-Sulfosäure[2]) in glänzenden Blättchen erhalten.

Vom Verfasser *neu* dargestellt wurden die Naphtylhydrazinsulfosäuren 1,6 – 2,5 – 2,7 – 2,8 und somit die Anzahl der bekannten Naphtylverbindungen von 6 auf 10 erhöht bei 14 möglichen Isomeren.

Die Darstellung der Farbstoffe aus Acenaphtenchinon erfolgt wie beim Phenanthrenchinon, Retenchinon und Benzil durch Einwirkung von 2 Mol. Hydrazinsulfosäure auf 1 Mol. Chinon in *wässeriger* Lösung. In *alkoholischer* Lösung wirkt dagegen auf 1 Mol. Chinon zunächst nur 1 Mol. Hydrazinsulfosäure ein, erst bei langem Kochen tritt ein 2. Molekül Hydrazinsulfosäure in den monosubstituierten Farbstoff ein. Es konnte somit die gleiche Beobachtung gemacht werden, wie sie bereits von Curtius[3]) bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzil und von Berend und Herms[4]) bei der Einwirkung desselben Körpers auf Acenaphtenchinon konstatiert worden war.

Die *Acenaphtenfarbstoffe* wurden als *Natriumsalze* erhalten und als solche analysiert. Von den analog dargestellten *Phenanthrenfarbstoffen* sind 6 Körper ebenfalls *neu*.

---

[1]) Ann. **247**, 333.
[2]) Ber. **20** (1887), S. 3158 ff.
[3]) J. f. pr. Chemie **44**, 169.
[4]) J. f. pr. Ch. **60**, 4.

Erstere färben Wolle in saurem Bade in gelben bis orangen Tönen, letztere dagegen in orange bis roten. Der Unterschied in den Farben kommt auch in den einfachen Chinonen zur Geltung, indem das Acenaphtenchinon rein gelb, das Phenanthrenchinon dagegen tief orange gefärbt ist. Beim Vergleichen der beiden Farbstoffreihen für sich in bezug auf die Farbe der Phenyl-, α- und β-Naphtylverbindungen treten weitere Unterschiede auf. Nähere Ausführung findet sich im experimentellen Teil.

In bezug auf Echtheit entsprechen die neuen Farbstoffe teilweise sehr hohen Anforderungen, so mit Rücksicht auf die Walk-, Karbonisations-, Schwefel- und Alkaliechtheit. In den anderen Echtheitsproben stehen die Acenaphtenfarbstoffe etwas den Phenanthrenfarbstoffen nach.

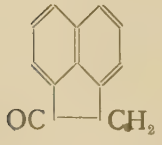
Zum Färben von Baumwolle eignen sich die Farbstoffe nicht. Sie sind bis auf wenige Ausnahmen schwer löslich in Wasser und kristallisieren daraus in metallisch flimmernden, mikroskopisch kleinen, bronzefarben bezw. rot schimmernden Blättchen.

IV. Andere Acenaphtenfarbstoffe.

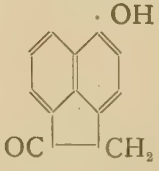
Es sollen hier im allgemeinen nur diejenigen Farbstoffe zusammengefasst werden, welche bereits in die Technik Eingang gefunden haben.

Die meisten Farbstoffe werden aus dem Acenaphtenchinon dargestellt, nur wenige aus anderen sauerstoffhaltigen Derivaten, wie Acenaphtenon (I), 4-Oxy-Acenaphten (II) usw. Zur Kondensation dienen *stickstoffhaltige* Verbindungen, wie

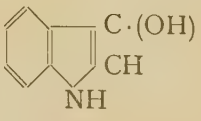
I



II

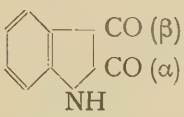


III

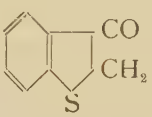


Indoxyl (III) und *Isatin* (IV), bezw. deren Derivate und *schwefelhaltige* Körper, wie *Oxy-Thionaphten* (Thioindoxyl)(V), und *Phenylthioglykolkarbonsäure* und deren Derivate. Um den Farbstoffen grössere Echtheit zu verleihen, wird oft Halogen wie Brom oder Chlor eingeführt oder werden halogensubstituierte Verbindungen verwendet. Die meisten so erhaltenen Farbstoffe sind Küpenfarbstoffe und dienen zur Färbung von gebeizter oder ungebeizter Baumwolle.

IV

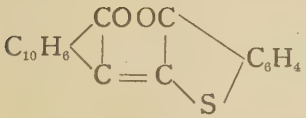


V

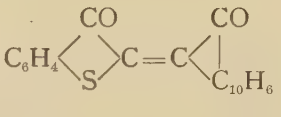


Vor allem sind die *indigoïden* Farbstoffe bemerkenswert, mit deren Darstellung sich mehrere Patente befassen.

Das D.R.P. 205377 (Baseler chem. Fabrik) behandelt die Herstellung eines gelbroten Küpenfarbstoffes der allgemeinen Formel

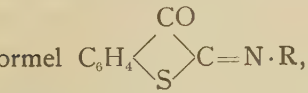


oder



durch Kondensation von Acenaphtenchinon mit 3-Oxy-1-Thionaphten oder Phenylthioglykol-o-Karbonsäure.

Das D.R.P. 218992 (Bad. Anilin- u. Sodafabrik) erhält denselben Farbstoff durch Behandeln von Acenaphtenon mit *Derivaten* des *2,3 Diketohydrothionaphtens* von der allgemeinen Formel



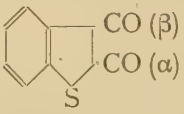
, worin *R* ein einfaches oder substituiertes Alkyl, Aryl oder Alkaryl bedeutet.

Eine neuere Patentanmeldung (ausgelegt 2. 5. 10, Kalle u. Co.) verwendet statt der Derivate das *einfache Diketohydrothionaphten* (I, S. 24).

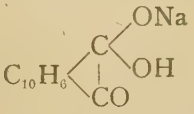
Eine weitere Patentanmeldung (ausgelegt 12. 5. 10, Kalle u. Co.) erhält denselben Farbstoff dadurch, dass sie Acenaphtenchinon durch Behandeln mit Alkali in eine wasser-

lösliche Verbindung der Formel II überführt und diese dann mit den genannten S-Verbindungen kondensiert.

I



II



Der Farbstoff und seine Derivate färbt *Baumwolle* zunächst in violetten Tönen, die dann an der Luft in gelbrot bis rot übergehen.

Nach dem ersten Patent 205377 kann der Farbstoff durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 oder durch Einwirkung der letzteren auf das Gemenge der Ausgangsmaterialien in eine wasserlösliche *Sulfosäure* übergeführt werden, welche *Wolle* aus schwach saurem Bade ziegelrot anfärbt.

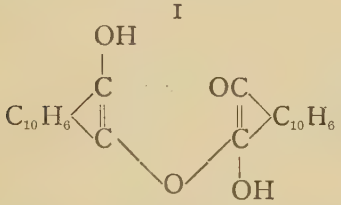
Mit einer *Erhöhung der Echtheit* des ursprünglichen Küpenfarbstoffes beschäftigen sich die D.R.P. 196349 und 212870 (Gesellschaft f. chem. Industrie, Basel). Nach ersterem Verfahren gibt der Farbstoff mit *Brom* bei höherer Temperatur einen Br-haltigen roten Küpenfarbstoff, der Baumwolle zunächst violett färbt und dann an der Luft in gelbrote Töne übergeht, welche gelbstichiger sind, als die mit dem einfachen Farbstoff erhaltenen. Das Br geht dabei in den *Benzolkern* der S-Verbindungen. — Das zweite Verfahren verwendet bromierte oder chlorierte Acenaphtenchinonderivate, bei denen das Halogen im *Naphtalinkern* sitzt. Die erhaltenen Farbstoffe sind erheblich lichtechter und farbenkräftiger als die nicht substituierten. Sie färben Baumwolle zunächst blauviolett, welche Farbe dann in rote Töne übergeht. — Werden halogensubstituierte S-Verbindungen verwendet, welche das Halogen im Benzolkern haben, so entstehen Küpenfarbstoffe, die Baumwolle in orangen bis roten Tönen färben.

Vergl. ferner B. **41**, 772; Zeitschr. f. Farbenindustrie **6** (1907) 376; **7**, 12; **8**, 86; Monatshefte f. Chemie **29**, 359—386.

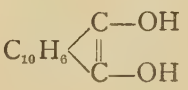
Andere S-haltige Farbstoffe werden nach dem D.R.P. 224979 (Kalle & Co.) erhalten. Behandelt man nämlich Acenaphtenchinon mit alkalischen Reduktionsmitteln wie

Zinkstaub und NaOH oder NH_3, oder Schwefelalkali oder Traubenzucker und Natronlauge, so erhält man zunächst eine in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche mit Alkalien tief blau gefärbte, in Wasser ebenfalls schwer lösliche Salze liefert von der wahrscheinlichen Formel I. Bei weiterer Reduktion geht diese Verbindung in eine wasserlösliche über, welche mit Alkalien sehr leicht lösliche violettblaue Salze liefert von der wahrscheinlichen Formel II. Die erste Verbindung gibt nun mit 3-Oxy-l-Thionaphten ein Gemenge von einem roten Küpenfarbstoff und dessen Leukoverbindung, der zweite Körper nur die Leukoverbindung eines roten Küpenfarbstoffes.

I



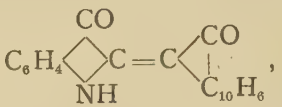
II



Bemerkt sei an dieser Stelle noch, dass man auf diese Weise aus dem rohen Oxydationsgemisch, erhalten aus Acenaphten nach der Methode von Gräbe und Gfeller (l. c.), das Chinon in Form seines Reduktionsproduktes leicht rein gewinnen kann, da letzteres in Bisulfit löslich ist und die übrigen Oxydationsprodukte keinen störenden Einfluss ausüben.

N- und *S*-haltige Farbstoffe werden ferner noch erhalten nach den D. R. P. 232714 und 233473 (Kalle & Co.) durch Kondensation von *Acenaphtenchinonmonoxim* (erhalten durch Einwirkung von Salpetrigsäure-ester auf Acenaphten) mit Indoxyl bezw. Oxy-Thionaphten und deren Derivaten.

Ein rein *N*-haltiger Farbstoff entsteht durch Kondensation von Acenaphtenchinon mit *Indoxyl* (Grob, B. **41**, 3331—3334) als violetter Körper der Formel



welcher Baumwolle zunächst in violetten Tönen färbt, die dann an der Luft in die eigentlichen violetten und roten indigoïden Farbstoffe übergehen. Er stellt ein Analogon zu dem oben beschriebenen S-Farbstoff dar.

Ebenfalls interessante Farbstoffe entstehen durch Kondensation von *4-Oxy-Acenaphten* und seinen in o-Stellung zur OH-Gruppe nicht substituierten Derivaten mit *Isatin* bezw. *Naphtisatin*, in denen der α-Ketosauerstoff durch leicht bewegliche Reste wie Halogen, S, Aminrest, Alkoxyrest und deren Derivaten ersetzt ist. (Patentanmeldung Bayer & Co., ausgelegt 25. 9. 10.) So entsteht bei Verwendung von *α-Isatinanilid* ein blauschwarzer Küpenfarbstoff, der Baumwolle in echten blaugrünen Tönen anfärbt. Der mit *Brom-β-Naphtisatin* erhaltene Farbstoff färbt Baumwolle orangegelb und wird beim Oxydieren an der Luft blaugrün.

Ullmann & Cassirer (Ber. **43**, 439—45) stellten bei Versuchen, das Acenaphten in Substanzen überzuführen, welche als Farbstoffe oder als Ausgangsprodukt für solche in Betracht kamen, Kondensationsprodukte her zwischen Acenaphtenchinon und *phenylierten o-Diaminen*. Die so erhaltenen *Azoniumfarbstoffe* wurden mit den analog aus Phenanthrenchinon erhaltenen *Flavindulinen* verglichen, wobei sich ergab, dass letztere bei Benutzung von tannierter Baumwolle oder Seide durchweg kräftigere Farben gaben wie die Acenaphtenderivate. Von letzteren färbt der durch Kondensation mit *α-Amidodiphenylamin* erhaltene Farbstoff tannierte Baumwolle zitronengelb, der aus *5-Chlor-2-Amidodiphenylamin* erhaltene gelb grünstichig und der aus *2,4 Diamidodiphenyl* erhaltene bordeauxrot.

Zum Schlusse sei noch ein Farbstoff erwähnt, den schon Gräbe und Gfeller (Ann. **276**, 17) als *Bi-Acenaphtylidendion* erhalten haben und der durch das D.R.P. 212858 (Gesellsch. f. chem. Industrie, Basel) in anderer Weise durch Einwirkung von Acenaphtenchinon auf Acenaphtenon als orangeroter Küpenfarbstoff gewonnen wird. Er färbt ungebeizte Baumwolle in orangeroten Tönen.

Experimenteller Teil.

V. Darstellung des Acenaphtenchinons.

Das Acenaphtenchinon wurde in der schon beschriebenen Weise nach Gräbe und Gfeller (l. c.) durch Eintragen von festem, gepulvertem Natriumbichromat in eine heisse Lösung von Acenaphten in Eisessig hergestellt. Zur Verarbeitung gelangten je 50 g Acenaphten. Die Gesamtausbeute an Acenaphtenchinon aus sechs Oxydationsversuchen betrug 38 Proz., berechnet auf das Gewicht der angewandten Substanz. Der Schmelzpunkt des reinen Acenaphtenchinons wurde zu 253° C (unkorrigiert) gefunden. Dass es vorteilhaft sei, zur Oxydation eine theoretisch überschüssige Menge Bichromat zu nehmen, also 4,5 Teile statt 3 Teile auf 1 Teil Acenaphten konnte bestätigt werden. Im ersteren Falle wird nämlich das Oxydationsgemisch in einer mehr krümlichen, leicht auswaschbaren Masse erhalten, im letzteren Falle dagegen bleibt die Masse durch unverändertes Acenaphten leicht etwas teigig und lässt sich deshalb schwieriger verarbeiten. Durch Wiederholung der Versuche, an Stelle des Na-Salzes das K-Bichromat zu verwenden, wurden dieselben ungünstigen Resultate wie bei Gräbe und Gfeller in bezug auf Ausbeute an Acenaphtenchinon erzielt. — Dass sich letztere bei Verwendung von Natriumbichromat bedeutend erhöht, mag einerseits daran liegen, dass das Na-Salz im Gegensatz zum Kaliumsalz in Eisessig löslich ist, anderseits dadurch begründet sein, dass das Na-Salz 2 Mol. Kristallwasser enthält. Um nun den Einfluss von Wasser auf die Oxydation zu untersuchen, wurden je ein Versuch mit einer konzentrierten und einer verdünnten Natriumbichromatlösung vorgenommen.

a) Zu einer Lösung von 10 g Acenaphten in 70 cm^3 Eisessig in einem Jenaer Rundkolben mit weitem Halse wurden langsam 40 g Natriumbichromat, welche vorher in 5 cm^3 Wasser aufgelöst worden waren, bei Wasserbadtemperatur zugesetzt. Sofort trat starke Reaktion ein und die Lösung erhitzte sich bis zum Siedepunkt des Eisessigs (118°). Doch erfolgte keine Schaumbildung mit Uebersteigen des Inhalts. Nach Beendigung der Reaktion wurde noch 10′ auf dem Wasserbade erwärmt. Die Ausbeute an Acenaphtenchinon betrug 4,2 g.

b) Zu der gleichen Lösung von Acenaphten in Eisessig wurde bei einer Temperatur von ca. 85° langsam unter ständigem Umschütteln eine Lösung von 30 g Natriumbichromat in 25 cm^3 Wasser zugesetzt. Auch hier trat noch lebhafte Reaktion ein, doch stieg die Temperatur nicht über 95°—100°. Nach der Oxydation wurde noch $^1/_2{}^h$ auf dem Wasserbade bis zum deutlichen Ausfallen des Reaktionsproduktes erwärmt. Ausbeute an Acenaphtenchinon = 4,5 g.

Aus den beiden Versuchen geht hervor, dass eine *Lösung* von Natriumbichromat sich zur Oxydation ebenso wirksam erweist wie das *feste* gepulverte Salz. Ausser der Annehmlichkeit, in Rundkolben statt in grossen Schalen arbeiten zu können, ohne befürchten zu müssen, durch Schäumen oder Uebersteigen Verluste zu erleiden, wird auch noch die Reaktionstemperatur auf unter 100° herabgedrückt, wodurch sich die Verdampfung der Essigsäure auf ein geringeres Mass beschränkt und somit ein angenehmeres Arbeiten sich ermöglicht. Der Wasserzusatz wirkt daher nur in günstigem Sinne, denn, obwohl sich der Reaktionsverlauf mässigt, bleibt doch die Ausbeute an Acenaphtenchinon dieselbe. Beachtenswert erscheint noch der Umstand, dass sich das Acenaphten auch in verdünnter Essigsäure bei Wasserbadtemperatur noch sehr reichlich löst.

Auch in anderer Richtung sind Oxydationsversuche unternommen worden, die, wenn sie auch nicht zum Ziele führten,

doch interessant genug zur Wiedergabe erscheinen. So interessierte vor allem das Verhalten von Acenaphten gegen Kaliumbichromat und Schwefelsäure bei *gemässigter* Temperatur. Diesem Zwecke diente folgender Versuch:

c) In einem grösseren Becherglase wurden 50 cm^3 konz. H_2SO_4 mit dem doppelten Volumen Wasser gemischt und nach entsprechendem Abkühlen bei 50°—60° C mit 20 g feinst gesiebtem Acenaphten, das zu diesem Zweck vorher geschmolzen und zerrieben wurde, unter Rühren versetzt. In die Suspension wurden dann unter Einhaltung dieser Temperatur allmählich ca. 60 g gepulvertes Kaliumbichromat unter ständiger Mischung eingetragen. Es entstand sofort unter Schäumen eine lebhafte Kohlensäureentwicklung unter Bildung eines gelben Niederschlages. Die Innentemperatur war während des Verlaufes der Reaktion stets um 10° höher wie das umgebende Wasserbad. Nachdem alles Bichromat zugegeben war, wurde das Reaktionsgemisch auf dem Wärmebad allmählich bis auf 90° erhitzt. Damit die Masse nicht zu dick wurde, musste gegen Schluss mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt werden. Dann wurde erkalten gelassen, das Reaktionsprodukt abgenutscht und mit Wasser ausgewaschen. Bei der Destillation mit Wasserdampf gingen hierauf von dem Oxydationsprodukt 41 Proz. schwach gelblich gefärbte Produkte über vom Schmpt. 98°—102° und dem Erstarrungsprodukt 94°—80°, welche in der Hauptsache aus unverändertem Acenaphten (Schmpt. 95°), aus wenig Acenaphtylen $C_{10}H_6\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}$ (Schmelzpt. 92°) und etwas Acenaphtenon (Schmelzpt. 121°) bestanden. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige gelbbraune Rückstand war zum grössten Teil in Soda löslich und wurde als Naphtalsäure erkannt. Acenaphtenchinon wurde nur in sehr geringer Menge konstatiert. Bei der Behandlung mit Wasserdämpfen trat ein angenehmer Geruch auf.

Dieser Versuch ergab zwar bezüglich der Ueberführung

des Acenaphtens in das Chinon ein sehr mangelhaftes Resultat. Anscheinend war die Temperatur noch immer zu hoch, sodass das Chinon leicht zu Naphtalsäure weiter oxydiert wurde. Darauf schien auch die starke Kohlensäurebildung hinzuweisen. Es wurden deshalb entsprechende Versuche bei *gewöhnlicher* Temperatur vorgenommen, wobei allerdings mit einem längeren Verlauf der Untersuchung gerechnet werden musste. Dass sich nach letzterem Verfahren unter Umständen gute Erfolge erzielen lassen, hatten seinerzeit Schultz und Anschütz[1]) gezeigt, indem sie Phenanthren auf diese Weise zum Chinon oxydierten. Die Versuche wurden wie folgt angesetzt:

d) In drei Stöpselgläser von à 200 cm^3 Inhalt wurden 75, 125 und 175 cm^3 verdünnte Schwefelsäure, erhalten durch Mischen von 25 cm^3 konz. H_2SO_4 mit dem zweifachen, vierfachen und sechsfachen Volumen Wasser, eingefüllt. In die erkalteten Lösungen wurden dann je 5 g feinst gesiebtes Acenaphten unter lebhaftem Schütteln eingetragen. Hierauf wurden sehr langsam im Laufe eines Tages je 15 g fein gepulvertes Kaliumbichromat unter ständigem Schütteln zugesetzt und das Reaktionsgemenge unter weiterem häufigen Schütteln mehrere Wochen stehen gelassen. Ueber den Verlauf der Oxydation liess sich folgendes konstatieren. Am schnellsten reagierte nach Zugabe von $K_2Cr_2O_7$ das Gemisch 1, dessen Innentemperatur sich stets um 4^0 höher hielt, wie die Aussentemperatur von 19^0. Nach 10′ war schon Dunkelfärbung durch Chromoxydsalzbildung eingetreten. Zugleich trat starker Kohlensäuredruck auf. Das Gemisch 2 reagierte erst nach Zugabe der zweiten Portion $K_2Cr_2O_7$ unter schwacher Dunkelfärbung und Kohlensäureentwicklung. Die Innentemperatur stieg um 2^0 C. Bei Gemisch 3 trat erst nach 2^h Dunkelfärbung und CO_2-Druck auf. Bei Gemisch 1 war noch bemerkenswert, dass nach Zugabe von 7,5 g $K_2Cr_2O_7$, also der Hälfte des angewandten

[1]) Annal. **196**, 40.

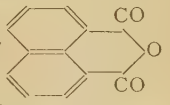
Oxydationsmittels, plötzlich eine starke Erwärmung unter Schaumbildung und Temperatursteigerung bis zu 50° erfolgte. Nach 14 Tagen wurde Probe 1 und nach vier Wochen Probe 2 und 3 untersucht. Letztere hatten noch schwachen Druck. Bei allen war das Reaktionsgemisch steif und brockig geworden und violette Chromalaunkriställchen neben unverändertem $K_2Cr_2O_7$ hatten sich abgeschieden. Zur Untersuchung wurde der Inhalt der Gläser zunächst mit Wasser ausgespült, kurze Zeit schwach erwärmt, um die ausgeschiedenen Kristalle zu lösen, dann abgenutscht und ausgewaschen. Der Rückstand hatte ein gelbbraunes Aussehen. Hierauf wurde er wieder in Wasser suspendiert und mit Wasserdampf abgeblasen. Des Resultat war folgendes:

	Mit H_2O-Dampf flüchtig	*Rückstand*
Versuch 1	59 Proz. schwach gelb gefärbt, Schmpt. 92°—94°	39 Proz. gelbbraun, in Soda löslich
Versuch 2	83 Proz. gelblich gefärbt	15 Proz. gelbbraun, in Soda grösstenteils löslich, der Rest in Bisulfit unlöslich.
Versuch 3	91 Proz. gelb gefärbt	7 Proz. gelbbraun, in Soda grösstenteils löslich, der Rest in Bisulfit unlöslich.

Bei Versuch 3 wurde beobachtet, dass bei *regelmässiger* Destillation mit Wasserdampf ein weisses Produkt vom Schmelzpt. 112°—116° überging, bei *unruhiger* Destillation jedoch ein gelbes Produkt vom Schmpt. 81°—86°. Bei der Untersuchung ergab sich, dass die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile, ähnlich wie bei dem Versuch in der Wärme, aus einem Gemenge von Acenaphten (weiss), Acenaphtylen (gelb) und Acenaphtenon (weiss) bestanden. Der Rückstand war hauptsächlich Naphtalsäure. Acenaphtenchinon konnte nicht nachgewiesen werden.

Von anderen Oxydationsversuchen sei noch folgender erwähnt, der zwar auch kein positives Resultat hatte, aber dafür in quantitativer Ausbeute rein *weisses* Naphtalsäureanhydrid lieferte.

e) 5 g Acenaphten wurden in 150 cm^3 Eisessig gelöst und hierauf mit 70 g zerstossenem wasserfreien Natriumacetat unter Erwärmen so lange versetzt, bis vollständige Lösung eingetreten war. Dann wurde eine Lösung von 30 g Chromsäure in 100 cm^3 Eisessig in langsamem Strahle zufliessen gelassen, hierauf das Oxydationsgemisch 1^h auf dem Wasserbade erwärmt, dann weitere 8^h am Rückflusskühler gekocht. Darnach wurde mit 600 cm^3 Wasser verdünnt und der Rückstand nach dem Erkalten abgenutscht. Zurück blieb nach dem Auswaschen ein rein weisses Produkt, das, ohne vorher umkristallisiert zu werden, einen Schmp. von 266° C (unkorr.) aufwies, und das auf Grund seiner Eigenschaften als *Naphtalsäureanhydrid*



erkannt wurde. Es löste sich in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe und schön blauer Fluoreszenz. In Ammoniak und Alkalilauge war es beim Erwärmen klar löslich. Aus ersterem fielen nach dem Erkalten die charakteristischen feinen Nadeln von Naphtalimid aus. Aus Alkohol liess sich das Anhydrid leicht umkristallisieren.

VI. Darstellung der Naphtalinhydrazinsulfosäuren und einiger Ba-Salze.

Für die Darstellung der Hydrazinsulfosäuren kamen nur die *Naphtalinderivate* in Betracht. Die *p-Phenylhydrazinsulfosäure* konnte als reines Präparat bezogen werden.

Hergestellt wurden von den α-Derivaten die *1,4 – 1,5 – 1,6 1,8* Säuren und von den β-Derivaten die *2,5 – 2,7 – 2,8* Säuren. Davon waren die *1,4* und *1,5* Säuren zwar schon bekannt,

aber noch *nicht* analysiert; von der *1,8* Säure hatte Erdmann (l. c.) eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse ausgeführt. *Bisher unbekannt* waren die Säuren *1,6 – 2,5 – 2,7 – 2,8.*

Die Darstellung erfolgte durch Diazotieren der entsprechenden Naphtylaminsulfosäuren und Reduktion der gebildeten Diazokörper mit Zinnchlorür und Salzsäure.

Zwecks feinerer Verteilung des Ausgangsmaterials und damit bedingter besserer Einwirkung der salpetrigen Säure wurden die Aminsulfosäuren zuerst in Kalilauge gelöst und dann mit Salzsäure ausgefällt. Die zur eigentlichen Diazotierung notwendige Salzsäure wurde auf 2,5 Moleküle pro 1 Molekül Naphtylaminsulfosäure bemessen. Die Reduktion erfolgte mit der theoretisch verlangten Menge Zinnchlorür. Zur Darstellung der *1,4* Hydrazinverbindung wurde das im Handel erhältliche *naphtionsaure Natrium* benützt, für die *übrigen* Verbindungen die *freien Naphtylaminsulfosäuren* von wechselndem Prozentgehalt, die von Herrn Professor Dr. Schultz liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt wurden. Die Farben der letzteren waren im Grundton grau mit einem Stich ins Gelbliche, Rötliche oder Bläuliche.

Die *Darstellung* erfolgte in dieser Weise:

In einem Erlenmeyerkolben von 2 l Inhalt wurden ca. 9,5 g reines Kalihydrat in 600 cm^3 Wasser aufgelöst und nach dem Erkalten portionsweise unter Umschwenken mit derjenigen Menge Naphtylaminsulfosäure versetzt, welche 24 g reinem Ausgangsmaterial entsprach. Mit Ausnahme von *1,8* und *2,7*, bei welchen schwach erwärmt werden musste, lösten sich alle bei gewöhnlicher Temperatur zwar mit dunkler Farbe, aber klar auf. Nun wurden die Lösungen durch ein Siebplättchen (um Verlusten vorzubeugen) sorgfältig abgenutscht und auf 0^0 abgekühlt. Mit Ausnahme von *1,8* und *2,7*, welche einen Kristallbrei abschieden, blieb alles klar. Die abgekühlten Lösungen wurden dann mit einer ebenso kalten Lösung von 125 cm^3 reiner Salzsäure (1 : 2) versetzt. Alle Säuren, mit Ausnahme von *1,6*, welches klar blieb, schieden sich in fein verteiltem flockigen Zustande ab. Nun wurde sofort diazotiert

durch langsames Zutropfenlassen von 65—80 cm^3 einer eiskalten 10proz. Natriumnitritlösung aus einer Bürette unter häufigem Schütteln. Der Zusatz konnte anfangs etwas rascher erfolgen, musste aber später verlangsamt werden, um im Interesse einer späteren guten Ausbeute an Hydrazinsulfosäuren einen Ueberschuss an salpetriger Säure zu vermeiden. Bei raschem Verlauf betrug die Zeit der Diazotierung 1 bis 2 Stunden, bei langsamem dagegen 3 bis 4 Stunden. Die Prüfung wurde mit JK-Papier vorgenommen.

Nach weiterem 2 bis 3 Stunden Stehen in Eismischung nach erfolgtem Nitritzusatz wurde langsam unter nicht zu starkem Schütteln eine eiskalte klare Lösung von 49 g Zinnchlorür in 145 cm^3 Salzsäure (1 : 2) aus einem Tropftrichter zufliessen gelassen. Nur dadurch wurde erreicht, dass keine grösseren Zersetzungserscheinungen durch Schaumbildung und Gasentwicklung sich bemerkbar machten. Das Gemisch blieb dann, nachdem vorher noch häufig durchgeschüttelt worden war, über Nacht in einem mässig temperierten Raume stehen. Das Umfüllen in grosse Flaschen, wie Erdmann (l. c.) es bei der Darstellung der *1,8* Verbindung tat, um das Schütteln zu erleichtern, war nicht notwendig. Am nächsten Morgen wurde dann das Reduktionsprodukt, das sich klar abgesetzt haben musste, abgenutscht und der Rückstand zunächst mit kalter Salzsäure (1 : 2) zur Verdrängung des Zinnsalzes, dann mit kaltem Wasser zur Verdrängung der Salzsäure ausgewaschen. Die so erhaltene rohe Hydrazinsulfosäure wurde hierauf bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

Die Umkristallisation wurde je nach den Lösungsverhältnissen aus reinem oder salzsäurehaltigem Wasser vorgenommen. Entfärbung mit Tierkohle war stets notwendig. Wo auch diese versagte, wurde die Hydrazinsulfosäure in Ammoniak gelöst, dann mit $BaCl_2$-Lösung versetzt, um die Verunreinigungen zu entfernen, hierauf klar abfiltriert und mit Salzsäure ausgefällt.

Die erzielten Ausbeuten, berechnet auf die der Theorie entsprechenden Menge, betrugen 35—91 Proz. Die geringsten

Ausbeuten lieferten *1,6* und *2,5* mit 35 Proz. bezw. 43 Proz., deren Hydrazinverbindungen sich auch am leichtesten in Wasser bezw. Salzsäure lösten, die höchsten Ausbeuten dagegen *1,4* und *1,8* mit 91 Proz. bezw 86 Proz., deren Hydrazinverbindungen sich dafür auch schwer umkristallisieren liessen.

Um gute Ausbeuten zu erhalten, ist vor allem notwendig, dass die Flüssigkeiten, welche aufeinander einwirken, möglichst eiskalte Temperatur besitzen. Der Zusatz derselben hat in sehr feinem Strahle bezw. tropfenweise zu erfolgen. Das Natriumnitrit soll ferner in moglichst geringem Ueberschusse zur Anwendung gebracht werden. Endlich muss die salzsaure Zinnchlorürlösung ganz klar sein, um ein schleimiges Absetzen des Reduktionsproduktes zu vermeiden.

Die *Naphtalinhydrazinsulfosäuren* kristallisieren in reinem Zustande farblos. Sie besitzen fast alle Kristallwasser, das sie beim Erwärmen auf 75° bis 80° verlieren; bei etwas höherer Temperatur tritt schon Zersetzung ein. Zersetzung erfolgt auch schon, wenn sie in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt werden, ebenso bei längerem Kochen mit Wasser. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Blähen. Mit $CuSO_4$-Lösung reagieren sie unter N_2-Entwicklung und Ausfällung roten Kupferoxyduls. Die Ba-Salze sind in warmem Wasser ziemlich leicht löslich.

Die Stickstoffbestimmungen der im Exsikkator getrockneten und vorher entwässerten Hydrazinsulfosäuren erfolgte im Verbrennungsrohr nach der Methode Dumas.

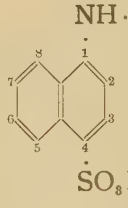
Zur näheren Charakterisierung der Säuren wurden noch die *Ba-Salze 1,4 – 1,5 – 1,6 – 1,8* und *2,7* dargestellt, welche *bisher* alle noch *unbekannt* waren. Ihre Herstellung erfolgte derart, dass in 60 bis 80 cm^3 heisses Wasser zunächst $^3/_4$ g fein gepulvertes $BaCO_3$ eingerührt wurden. In dies Gemisch wurde dann 1 g der Hydrazinsulfosäuren in kleineren Mengen eingetragen, wobei mit dem jeweiligen Zusatz so lange gewartet wurde, bis die CO_2-Entwicklung vorüber war. Dann wurde noch kurze Zeit aufgekocht und klar abfiltriert. In den meisten Fällen war Entfärbung mit Tierkohle notwendig.

Die *Ba-Salze* kristallisieren ebenfalls mit Kristallwasser, das sie schon bei 80° C verlieren. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Blähen und Ausstossen eines gelbbraunen Dampfes von charakteristischem Geruche.

VII. Beschreibung der Naphtylhydrazinsulfosäuren.

1.) 1,4 Naphtylhydrazinsulfosäure.

(α-Typ)



25 g naphtionsaures Natrium, $C_{10}H_6 \cdot NH_2 \cdot SO_3Na + 4\,H_2O$, wurden in 300 cm³ Wasser bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, abgekühlt und mit 80 cm³ eiskalter Salzsäure (1 : 2) versetzt. Die freie Naphtionsäure fiel weissflockig aus. Dann wurde sofort mit ca. 55 cm³ 10 proz. eiskalter Natriumnitritlösung diazotiert. Die Reaktion verlief ziemlich langsam. Der Diazokörper war gelb gefärbt. Die Reduktion erfolgte mit einer Lösung von 33 g Zinnchlorür in 100 cm³ HCl (1 : 2). Nach Stehen über Nacht hatte sich die Hydrazinverbindung gelblich weiss abgesetzt. Das Aufkochen, wie Erdmann (l. c.) es angab, wurde unterlassen. Die Ausbeute betrug 91 Proz.

Die freie Hydrazinsulfosäure liess sich aus reinem Wasser sehr schwer umkristallisieren, besser aus salzsäurehaltigem. Sie wurde wasserfrei in Form kleiner, farbloser, büschelig angeordneter Nadeln erhalten.

0,1634 g wasserfreie Substanz ergaben 17,5 cm³ N bei 18° C und 716 mm B.

Gefunden	Berechnet auf $C_{10}H_6 \cdot NH \cdot NH_2 \cdot SO_3H$
N: 11,59 Proz.	11,77 Proz.

Das *Ba-Salz* fiel aus der heissen Lösung beim Abkühlen in farblosen prismatischen Kriställchen mit 6 Molekülen Kristall-

wasser aus. Beim Erhitzen auf 80° wurden die Kristalle weiss und undurchsichtig.

1.) 0,3087 g Substanz ergaben 0,0544 g Trocknungsverlust
Kristallwasser: Gefunden 6,10 Moleküle.
2.) 0,2466 wasserfreie Substanz hinterliessen 0,0938 g $BaSO_4$

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_6NH \cdot NH_2 \cdot SO_3)_2Ba$
Ba: 22,35 Proz.	22,46 Proz.

2.) 1,5 Naphtylhydrazinsulfosäure.

25,3 g 95 proz. 1,5 Naphtylaminsulfosäure (Laurents-Säure) wurden in der früher beschriebenen Weise diazotiert. Die Farbe des hellen Niederschlages wurde zuerst rötlich, dann bräunlich. Die Diazotierung verlief anfangs rasch, dann langsam. Nach Zusatz von $SnCl_2$ trat Dunkelbraunfärbung des Niederschlages ein. Kristallisierte leicht aus heissem Wasser in bunt flimmernden, diamantglänzenden Blättchen. Besass kein Kristallwasser. Ausbeute: 70 Proz.

0,1728 g gaben 18,55 cm^3 N bei 18° C und 717 mm B.
N: Gefunden 11,63 Proz.; berechnet 11,77 Proz.

Das *Ba-Salz* bildete diamantglänzende Blättchen mit 5 Molekülen Kristallwasser.

1.) 0,3013 g Substanz ergaben 0,0393 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser = 5,09 Moleküle.
2.) 0,2545 wasserfreie Substanz ergaben 0,0968 g $BaSO_4$
Ba: Gefunden 22,39 Proz.; berechnet 22,46 Proz.

3.) 1,6 Naphtylhydrazinsulfosäure.

29,2 g 82 proz. 1,6 Naphtylaminsulfosäure wurden zunächst in Kalilauge gelöst. Beim Versetzen mit HCl blieb die Lösung klar. Die Diazotierung verlief ziemlich rasch. Die Lösung wurde zuerst violett, dann blutrot, schliesslich braun, ohne dass sich ein Diazokörper ausschied. Nach der Reduktion und längerem Stehen schied sich die Hydrazinsulfosäure schön kristallisiert, wenn auch etwas graugrün gefärbt, aus.

Verkohlte ab 260° C ohne besondere Zersetzungserscheinungen. Ausbeute: 43 Proz. Das Na-Salz war leicht löslich.

Die freie Säure kristallisierte aus heissem H_2O in quadratischen und rechteckigen Blättchen mit $1^1/_2$ Moleküle Kristallwasser.

1.) 0,4002 g Substanz ergaben 0,0427 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser: Gefunden 1,58 Moleküle.
2.) 0,1587 g wasserfreie Substanz ergaben 17,3 cm^3 N bei 19° C und 715 mm B.
N: Gefunden 11,71 Proz.; berechnet 11,77 Proz.

Das *Ba-Salz* war leicht löslich im Wasser. Bei starker Abkühlung kristallisierte es in glänzenden Blättchen mit 3 Molekülen Kristallwasser aus.

1.) 0,2956 g Substanz ergaben 0,0244 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser: Gefunden 3,06 Moleküle.
2.) 0,2333 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0888 g $BaSO_4$
Ba: Gefunden 22,41 Proz.; berechnet 22,46 Proz.

4.) 1,8 Naphtylhydrazinsulfosäure.

25,8 g 93 proz. 1,8 Naphtylaminsulfosäure (Peri-Säure) wurden wie angegeben diazotiert. Der Verlauf der Reaktion war ein sehr langsamer. Der anfangs bläulich-weisse Niederschlag wurde bald gelbbraun. Das Reduktionsprodukt hatte blaugraue Farbe. Ausbeute: 86 Proz.

Kristallisierte nur schwer aus heissem Wasser in feinen Blättchen ohne Kristallwasser.

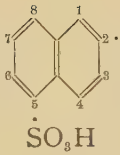
0,1853 g Substanz ergaben 20,0 cm^3 bei 18° C und 712 mm B.
N: Gefunden 11,61 Proz.; berechnet 11,77 Proz.

Das *Ba-Salz* erwies sich als nicht besonders stark löslich und kristallisierte sofort in farblosen kurzen Nädelchen und $^1/_2$ Molekül Kristallwasser aus.

1.) 0,3045 g Substanz ergaben 0,0048 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser: Gefunden 0,54 Moleküle.
2.) 0,2487 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0945 g $BaSO_4$
Ba: Gefunden 22,37 Proz.; berechnet 22,46 Proz.

5.) 2,5 *Naphtylhydrazinsulfosäure.*

(β-Typ)



24,7 g 97 proz. 2,5 Naphtylaminsulfosäure wurden wie üblich diazotiert. Gemässigter Verlauf der Reaktion. Der Niederschlag färbte sich zuerst gelbgrün, dann rötlichbraun. Das Reduktionsprodukt hatte eine braune Farbe. Verkohlte ab 275° unter starkem Blähen. Ausbeute: 35 Proz.

Kristallisierte leicht aus heissem Wasser in weissen Blättchen, die unter dem Mikroskop als aus sehr feinen Nädelchen zusammengesetzt sich erwiesen. Kristallwasser: $^1/_2$ Molekül.

1.) 0,3094 g Substanz ergaben 0,0121 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser: Gefunden 0,54 Moleküle.

2.) 0,1549 g wasserfreie Substanz ergaben 16,9 cm³ N bei 18° C und 712 mm B.
N: Gefunden 11,72 Proz.; berechnet 11,77 Proz.

Das Na-Salz war sehr leicht löslich, ebenso das Ba-Salz. Letzteres konnte kristallisiert nicht erhalten werden.

6.) *2,7 Naphtylhydrazinsulfosäure.*

28,1 g 85,6 proz. 2,7 Naphtylaminsulfosäure (F-Säure, δ-Säure) wurden wie üblich diazotiert. Der Verlauf der Reaktion war sehr langsam. Der anfangs weissliche Niederschlag wurde dabei gelbbraun. Der überstehende schwache Schaum färbte sich beim jeweiligen Schütteln rosa. Das Reduktionsprodukt war bläulich grau. Ausbeute: 74 Proz.

Kristallisierte aus heissem H_2O in kleinen keilförmigen farblosen Kriställchen mit 1 Molekül Kristallwasser. Das Na-Salz war leicht löslich.

1.) 0,3427 g Substanz ergaben 0,0250 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser: Gefunden 1,04 Moleküle.

2.) 0,1625 g wasserfreie Substanz ergaben 17,65 cm³ N bei 18° C und 711 m B.
N: Gefunden 11,66 Proz.; berechnet 11,77 Proz.

Das *Ba-Salz* kristallisierte in rosettenförmigen farblosen Kriställchen mit 4 Molekülen Kristallwasser.

1.) 0,3138 g Substanz ergaben 0,0336 g Trocknungsverlust.
Kristallwasser: Gefunden 4,08 Moleküle.

2.) 0,2454 g wasserfreie Substanz ergaben 0,0933 g $BaSO_4$
Ba: Gefunden 22,38 Proz.; berechnet 22,46 Proz.

7.) *2,8 Naphtylhydrazinsulfosäure.*

26,6 g 90proz. 2,8 Naphtylaminsulfosäure wurden wie üblich diazotiert. Der anfangs weisse Niederschlag färbte sich dabei kanariengelb, welche Farbe er auch noch bis Schluss beibehielt und wodurch er sich charakteristisch von den anderen Diazokörpern unterschied. Der Verlauf der Reaktion war ein langsamer. Das Reduktionsprodukt war rötlich grau. Ausbeute: 59 Proz. Das Na-Salz war leicht löslich.

Das *Ba-Salz* wurde nicht kristallisiert erhalten, da die Lösung sich an der Luft bald mit einer schaumartigen Kruste infolge eintretender Zersetzung bedeckte.

Die freie Säure kristallisierte sehr schwer aus Wasser. Die feinen Blättchen waren wasserfrei.

0,1666 g Substanz ergaben 18,05 cm^3 N bei 19° C und 713 mm B.
N: Gefunden 11,60 Proz.; berechnet 11,77 Proz.

VIII. Darstellung der Acenaphten- und Phenanthrenfarbstoffe.

Die Darstellung der Farbstoffe erfolgte durch Einwirkung von 2 Molekülen Hydrazinsulfosäure auf 1 Molekül Acenaphten- bezw. Phenanthrenchinon, wobei die beiden Komponenten in einem Verhältnisse zusammengebracht wurden, welches einer theoretischen Ausbeute von 6 bis 7 g Farbstoff entsprach. Um eine vollständige Umsetzung zu erzielen, wurde von der p-Phenylhydrazinsulfosäure ein Ueberschuss von 5 Proz. und bei den Naphtylhydrazinsulfosäuren ein

solcher von 10 Proz. genommen. Der erhöhte Ueberschuss im letzteren Falle erklärt sich durch die höhere Zersetzlichkeit der Naphtylhydrazinverbindungen. Zur Orientierung seien die Gewichtsverhältnisse der aufeinander einwirkenden Produkte vorausgeschickt:

1.) Auf 2 g *Acenaphtenchinon* 5,7 g Naphtylhydrazinsulfosäure
„ „ „ 4,5 g Phenylhydrazinsulfosäure
2.) Auf 2 g *Phenanthrenchinon* 5,0 g Naphtylhydrazinsulfosäure
„ „ „ 4,0 g Phenylhydrazinsulfosäure

Die *Darstellung* gestaltete sich wie folgt:

Die abgewogene Menge Hydrazinsulfosäure wurde in einem Erlenmeyerkolben von ca. 2 l Inhalt in 600 cm^3 H_2O suspendiert und dann unter Umschwenken mit der bestimmten Menge feinzerriebenen Acenaphten- bezw. Phenanthrenchinons bei gewöhnlicher Temperatur versetzt. Das Gemisch wurde hierauf auf einem Wasserbade langsam erwärmt und unter häufigem Schütteln 10 bis 12 Stunden auf einer Temperatur von 70° bis 80° C erhalten. Höhere Temperatur musste vermieden werden, da sonst unter Gasentwicklung Zersetzung eintrat. Nach kurzer Zeit schon trat Farbstoffbildung ein. Beim Acenaphtenchinon färbte sich die Lösung erst gelb, dann tief gelbrot bis gelbbraun, beim Phenanthrenchinon dagegen erst rötlich, dann tief purpur- und scharlachrot. Mit fortschreitender Farbstoffbildung nahmen die Lösungen ein metallisch schimmerndes Aussehen an, das von den auskristallisierenden Farbstoffblättchen herrührte, die beim Acenaphten eine bronzene, beim Phenanthren eine rote Farbe hatten. Doch waren diese Kriställchen nur von mikroskopischer Feinheit. Je nach den verwendeten Hydrazinsulfo säuren war auch die Nuance der gebildeten Farbstoffe verschieden. Das Fortschreiten der Kondensation wurde dadurch kontrolliert, dass von Stunde zu Stunde mit einem Glasstab ein Tropfen der farbigen Lösung auf weisses Filtrierpapier gestrichen und die Vertiefung der Farbennuance beobachtet wurde. Das aus dem Erlenmeyerkolben verdampfende Wasser

wurde stets erneuert. Als massgebend für den quantitativen Verlauf der Umsetzung ergab sich, dass die Reaktion anfangs nur bei möglichst gemässigter Temperatur erfolgen durfte, damit nicht zuviel Hydrazinsulfosäure durch Zersetzung verloren ging. Gegen Schluss dagegen konnte die Temperatur von 80° ruhig eingehalten werden. War die Farbstoffbildung vollendet, so wurde die Lösung vor ihrer Weiterverarbeitung auf ihr Verhalten gegen Natronlauge oder Kalilauge geprüft.

Eine kleine Probe der Lösung wurde in einem Reagenzglase mit Wasser verdünnt, etwas Natronlauge hinzugesetzt (bei 1,8 Kalilauge) und erwärmt. Wurde dabei die Lösung vollständig klar und waren keine suspendierten Teilchen von Chinon mehr zu erblicken, dann war vollständige Umsetzung erfolgt. War dies nicht der Fall, dann wurde zu dem Reaktionsgemenge noch etwas Hydrazinsulfosäure zugesetzt und so lange weiter erwärmt, bis alles Chinon verschwunden war.

Während des Erwärmens und noch mehr nach längerem Stehen setzten sich die Farbstoffsäuren teilweise ab.

Die Farbstofflösungen liessen sich jedoch nur schwer und selbst bei Verwendung eines Heisswassertrichters nur für kurze Zeit filtrieren oder abnutschen, da die mikroskopisch kleinen Kriställchen die Poren sofort verstopften. Sie waren zum Teil so fein, dass sie durch das Filter hindurch gingen. Versuche, durch Zusatz von Alkohol, Aether oder Essigsäure ein leichteres Absetzen zu erreichen, führten nicht zum Ziele. Dagegen verwandelte sich der fein kristallinische Niederschlag auf Zusatz von Soda, Ammoniak, Natronlauge und anderen Salzlösungen, auch Mineralsäuren sofort in eine flockige Ausscheidung, die sich leicht filtrieren liess. Zur weiteren Untersuchung wurden die Farbstoffsäuren durch Neutralisieren mit Soda und Aussalzen mit Kochsalz in die Natronsalze übergeführt.

Nun ist aber doch in manchen Fällen, um geringe Verunreinigungen zu beseitigen, ein Filtrieren notwendig. Zu diesem Zwecke werden die Farbstofflösungen unter Zu-

satz von Wasser so lange erwärmt, bis vollständige Lösung eingetreten ist und dann abfiltriert. Da mitunter grosse Mengen Wasser dazu nötig sind, teilt man die Farbstofflösungen von Anfang an zweckmässig in mehrere Teile und behandelt jeden Teil für sich.

Zur Farbstoffdarstellung ist noch erwähnenswert, dass die Kondensation durch Zusatz von Essigsäure beschleunigt, durch Zusatz von Mineralsäure jedoch gehemmt wird. *Schweflige* Säure übt keinen Einfluss aus. Löst man nämlich das Chinon in Natriumbisulfit und gibt dann unter weiterem Erwärmen die Hydrazinsulfosäure hinzu, so erfolgt sofort *Kondensation* unter Entwicklung schwefliger Säure.

Die *Gewinnung der Natronsalze der Farbstoffe* gestaltete sich wie folgt:

Die ursprünglichen Farbstofflösungen wurden zunächst mit 30 bis 35 cm^3 10 proz. Sodalösung (krist.) zur Neutralisation erwärmt und dann durch Zugabe von fein zerstossenem, reinem Kochsalz unter ständigem Rühren in der Wärme ausgesalzen. Die notwendige Kochsalzmenge betrug 120 bis 150 g pro Farbstofflösung. Eine Kochsalz*lösung* anzuwenden, war wegen der grossen Flüssigkeitsmenge nicht vorteilhaft. Der Endpunkt des Aussalzens wurde daran erkannt, dass ein Tropfen der Mutterlauge, auf weisses Filtrierpapier gestrichen, dieses nicht mehr färbte. Nach dem Aussalzen wurde noch kurze Zeit stehen gelassen, dann abgenutscht und so lange mit einer konz. Kochsalzlösung gedeckt, bis das ablaufende Filtrat ganz farblos erschien und nicht mehr alkalisch reagierte. Der Farbstoffkuchen wurde hierauf noch feucht, damit er nicht zu sehr ins Filtrierpapier einsank, abgenommen, auf einen Tonteller gestrichen und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Beim Aufstreichen der Acenaphtenfarbstoffe machte sich ein bronzefarbener und bei den Phenanthrenfarbstoffen ein grüner Schiller bemerkbar, der jedoch beim Trocknen wieder verschwand. Der getrocknete Rückstand wurde nach einiger Zeit vorsichtig abgenommen und in einer Reibschale fein zerrieben. Das

Pulver wurde hierauf sehr fein gesiebt, um etwa noch vorhandene Filterfasern zu entfernen und schliesslich auf einem Uhrglase mehrere Stunden im Trockenschranke auf eine Temperatur von höchstens 75° C erhitzt. Bei höherer Temperatur traten schon Zersetzungserscheinungen unter Stickstoffverlust auf. In den so vorbereiteten Farbstoffen wurde dann eine *Kochsalz-*, eine *Natrium-* und eine *Stickstoff*bestimmung ausgeführt.

Die erhaltenen *Natronfarbstoffe* stellen gelbbraune bis braunrote bezw. orange bis tiefrote Pulver dar. Beim Reiben geben die Acenaphtenverbindungen einen grünschwarzen und die Phenanthrenverbindungen einen hellgrünen Schiller. Sie sind mit wenigen Ausnahmen schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser und fast unlöslich in Alkohol. In konzentrierter Schwefelsäure lösen sich die Acenaphtenfarbstoffe mit gelb- bis dunkelbrauner Farbe, die Phenanthrenfarbstoffe dagegen mit blau- bis rotvioletter Farbe; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fallen sie wieder flockig aus. Verdünnte Salzsäure fällt sie zum grössten Teile aus ihren wässrigen Lösungen ebenfalls in flockiger Form aus. Natronlauge bewirkt bei den Acenaphtenverbindungen einen Umschlag ins Rötliche und hält sie grösstenteils in Lösung. Bei den Phenanthrenfarbstoffen wirkt sie in ähnlicher Weise, aber viel schwächer und flockt auch den grössten Teil aus ihren Lösungen aus. Beim Erhitzen zersetzen sich die Farbstoffe unter Blähen und Ausstossung eines gelb- bis rotbraunen Dampfes von demselben Geruche wie bei den einfachen Hydrazinverbindungen. Mit $CuSO_4$-Lösung tritt keine Zersetzung ein, sondern es scheiden sich flockige Cu-Salze ab. Die Ca-, Mg-, Ba- und Pb-Verbindungen sind grösstenteils unlöslich und scheiden sich in flockiger Form ab. Eine Ausnahme davon machen nur die *Phenylfarbstoffe,* bei denen die Ca- und Mg-Salze ziemlich löslich und zum Teil kristallisationsfähig sind. Aus heissem Wasser umkristallisiert, bilden die Na-Salze der Farbstoffe die schon erwähnten metallisch flimmernden Blättchen, welche unter

dem Mikroskop bei 600facher Vergrösserung teils gelb, teils rot, aber immer noch sehr klein erscheinen, sodass der Niederschlag fast als gelatinös betrachtet werden kann.

Die *Kochsalzbestimmung*, welche die Grundlage für die Farbstoff-Analyse bildete, wurde wie folgt ausgeführt:

Die abgewogene Substanz wurde zunächst in einem Platintiegel vorsichtig aber vollständig durch schwaches Glühen verkokt. Dann wurde der erkaltete Rückstand mit einem kleinen Achat- oder Porzellanpistill im Tiegel fein zerrieben und hierauf mit heissem Wasser so lange ausgezogen, bis das ablaufende Filtrat keine Cl-Reaktion mehr zeigte, was nach vier- bis fünfmaliger Behandlung der Fall war. Das Filtrat wurde dann auf 250 cm^3 verdünnt und nach Zusatz von Eisenammoniakalaun und konzentrierter reiner HNO_3 mit $\frac{N}{10}AgNO_3$ bezw. $\frac{N}{10}AmSCN$ titriert nach der Volhardschen Methode. Zur Verkokung ist noch zu bemerken, dass diese nicht zu früh unterbrochen werden darf, damit das Filtrat farblos und nicht gelb bis braun abläuft.

Die Bestimmung des *Na* als *Sulfat* gestaltete sich in folgender Weise: Die abgewogene Substanz wurde zunächst wie beschrieben verkokt, zerkleinert und ausgewaschen, um das Kochsalz zu lösen. Der kohlige Rückstand wurde dabei auf ein quantitatives Filter gespült. Nach Ablaufen des Filtrates wurde dann das noch feuchte Filter nebst Inhalt in den Platintiegel zurückgebracht und vorsichtig so lange verglüht, bis der Aschenrückstand vollständig weiss geworden war. Letzterer wurde hierauf nach dem Erkalten mit heissem Wasser ausgezogen und die Lösung mit dem ersten Filtrat vereinigt. Nur auf diese Weise war es möglich, die Natrium-Salze quantitativ zu erhalten.

Wird nämlich die abgewogene Substanz in *einer* Operation so lange verascht, bis der Rückstand weiss geworden ist, dann treten leicht Verluste von Kochsalz auf, die einerseits durch die dazu nötige lange Zeit, anderseits durch chemische

Reaktionen bedingt sind. Auch liegt die Gefahr nahe, dass das beigemengte Kochsalz schmilzt und den Rückstand verglast. Der Rand des Platintiegels wird zweckmässig an einer Stelle zu einer Ausflussöffnung geformt und beim Filtrieren mit etwas Paraffin eingerieben.

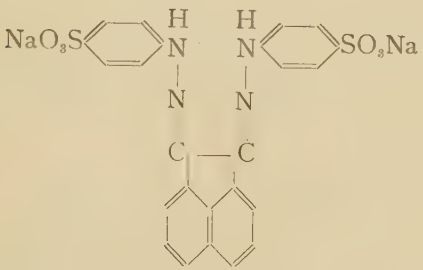
Das so erhaltene Filtrat wurde dann in einer kleinen Porzellanschale eingedampft, der feste Rückstand vorsichtig abgekratzt und in einen gewogenen Porzellantiegel übertragen. Der verbleibende Rest wurde mit wenig Wasser aufgenommen und ebenfalls in den Porzellantiegel gespült. Der Inhalt wurde dann auf dem Wasserbade eingedampft und nach dem Erkalten vorsichtig mit etwas konzentrierter H_2SO_4 versetzt. Dabei trat Schäumen und Salzsäure-Entwicklung auf. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad wurde die H_2SO_4 durch Erhitzen auf dem Sandbade vertrieben. Durch schwaches Glühen des Rückstandes wurde dann vollständige Umsetzung des Bisulfates in das gewöhnliche Sulfat erzielt. Nach dem Erkalten wurde gewogen, von dem erhaltenen Gewicht die dem Kochsalz entsprechende Menge Natriumsulfat abgezogen und aus dem Rest das Na berechnet.

*Die Stickstoff*bestimmung erfolgte nach der Methode Dumas im Verbrennungsrohr. Versuche mittels der Kjeldahlmethode (durch Oxydation mit konzentrierter H_2SO_4 und metallischem Quecksilber) gaben nur unbefriedigende Werte. Erwähnenswert dabei war, dass in den Hals des Kolbens ein weisser Körper sublimierte, der sich als Quecksilberchlorid entpuppte und dessen Auftreten durch das beigemengte Chlornatrium leicht erklärlich wurde.

IX. Eigenschaften der Acenaphtenfarbstoffe.

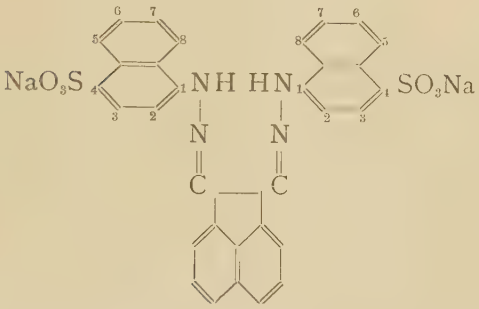
Die Acenaphtenfarbstoffe haben folgende Strukturformeln:

Typ I



p-Phenylfarbstoff; Molek.-Gew.: 566,31.-

Typ II



1,4 Naphtylfarbstoff; Molek.-Gew.: 666,34.

1.) Para-Phenylfarbstoff.

Stellt ein gelbes Pulver dar, welches sich in Wasser mit rotgelber Farbe löst. Ein Körnchen löst sich in konz. H_2SO_4 mit in Aufsicht schwarzer, in Durchsicht rotgelber Farbe. Beim Verdünnen mit Wasser und selbst Abkühlen bis auf 0^0 tritt keine Fällung ein. Die wässrige Lösung des Farbstoffes (0,25 proz.), unter dem Mikroskop verdunstet,

gibt keine Kristalle, sondern scheidet nur ein mycelium-artiges Gewirre feiner, gelber Fädchen ab. Mit Salzsäure tritt keine Ausflockung ein. Natronlauge gibt blutrote Färbung und keine Ausflockung. Das Ba- und Pb-Salz fällt als gelber, flockiger, in der Wärme unlöslicher Niederschlag aus. Das Cu-Salz fällt in der Kälte gelb flockig aus, ist aber in der Wärme unter Dunkelwerden der Flüssigkeit löslich, um beim Abkühlen wieder in Form viel verschlungener feiner Fädchen auszufallen. Das Mg-Salz ist in der Kälte löslich.

1.) 0,3118 g Subst. enthielten 0,0456 g NaCl = 14,63 Proz.

2.) 0,4215 g Subst. ergaben 0,1643 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 8,04 Proz.; berechnet 8,12 Proz.

3.) 0,1982 g Subst. ergaben 15,4 cm^3 N bei 19° C und 716 mm B.
N: Gefunden 9,81 Proz.; berechnet 9,95 Proz.

2.) 1,4 Naphtylfarbstoff.

Pulver: braunrot. Löst sich in Wasser mit orangegelber Farbe. Die 0,04prozentige Lösung wird nach längerem Stehen trübe durch mikroskopisch kleine Kriställchen. In konz. H_2SO_4 braunrot löslich. Bei vorsichtigem Erwärmen schlägt die Farbe in Schwarzbraun um. Beim Verdünnen mit Wasser flockige Ausscheidung. HCl flockt aus. Natronlauge vertieft nach Rot und lässt die wässrige Lösung klar. Die Ca-, Mg-, Ba-, Pb-, Cu-Salze werden gelbbraun flockig, in der Wärme unlöslich, ausgeschieden.

1.) 0,3796 g Subst. enthielten 0,0743 g NaCl = 19,58 Proz.

2.) 0,4003 g Subst. ergaben 0,1622 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,73 Proz.; berechnet 6,90 Proz.

3.) 0,1947 g Subst. ergaben 12,1 cm^3 N bei 18° C und 709 mm B.
N: Gefunden 8,27 Proz.; berechnet 8,45 Proz.

3.) 1,5 Naphtylfarbstoff.

Pulver: braunrot. Löslich in Wasser dunkel orangegelb. Nach längerem Stehen scheidet die 0,25prozentige

Lösung prachtvoll bronce schimmernde Kriställchen ab. Löslich in konz. H_2SO_4 mit in Durchsicht dunkelbrauner Farbe, in Aufsicht schwarz. Betreff der anderen Reaktionen siehe Tabelle.

1.) 0,3102 g Subst. enthielten 0,0433 g NaCl = 13,96 Proz.

2.) 0,4186 g Subst. ergaben 0,1468 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,81 Proz.; berechnet 8,90 Proz.

3.) 0,2016 Subst. ergaben 13,3 cm^3 N bei 18° C und 712 mm B.
N: Gefunden 8,24 Proz.; berechnet 8,45 Proz.

4.) 1,6 Naphtylfarbstoff.

Pulver: braun. Löslich in Wasser fast blutrot. Nach längerem Stehen nimmt die 0,25prozentige Lösung fast ölige Konsistenz ein, zeigt dann gelatinöse Ausscheidungen mit metallischem Flimmern in der Aufsicht. In konz. H_2SO_4 tief braunrot löslich.

1.) 0,3097 g Subst. enthielten 0,0410 g NaCl = 13,23 Proz.

2.) 0,4279 g Subst. ergaben 0,1462 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,75 Proz.; berechnet 6,90 Proz.

3.) 0,1938 g Subst. ergaben 12,8 cm^3 N bei 17° C und 711 mm B.
N: Gefunden 8,23 Proz.; berechnet 8,45 Proz.

5.) 1,8 Naphtylfarbstoff.

Pulver: rotbraun. Wässrige Lösung, wenn klar, orangegelb, wenn trübe, gelbbraun. Die 0,05prozentige Lösung trübt sich nach einiger Zeit durch metallisch flimmernde Kriställchen. In konz. H_2SO_4 in Aufsicht dunkelbraun, in Durchsicht tief blutrot löslich.

1.) 0,3408 g Subst. enthielten 0,0971 g NaCl = 28,48 Proz.

2.) 0,4034 g Subst. ergaben 0,2000 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,78 Proz.; berechnet 6,90 Proz.

3.) 0,2093 g Subst. ergaben 11,5 cm^3 N bei 19° C und 713 mm B.
N: Gefunden 8,20 Proz.; berechnet 8,45 Prez.

6.) 2,5 Naphtylfarbstoff.

Pulver: braun; wässrige Lösung tief rotgelb. Die 0,25 prozentige Lösung bleibt auch nach längerem Stehen klar. Lösung in konz. H_2SO_4: braunrot. Salzsäure erzeugt in der Wärme keine Ausscheidung, wohl aber in der Kälte. Das Mg-Salz ist löslich und kristallisiert in kleinen, kurzen Kriställchen.

1.) 0,3149 g Subst. enthielten 0,0205 g NaCl = 6,50 Proz.

2.) 0,4156 g Subst. ergaben 0,1144 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,80 Proz.; berechnet 6,90 Proz.

3.) 0,1971 g Subst. ergaben 14,1 cm^3 N bei 18° C und 715 mm B.
N: Gefunden 8,28 Proz ; berechnet 8,45 Proz.

7.) 2,7 Naphtylfarbstoff.

Pulver: gelbbraun; die 0,08 prozentige Lösung ist, wenn klar, rotgelb, wenn trübe, dunkelbraun. Scheidet mikroskopische Blättchen aus. In konz. H_2SO_4 tief blutrot löslich.

1.) 0,3110 g Subst. enthielten 0,1094 g NaCl = 35,17 Proz.

2.) 0,4289 g Subst. ergaben 0,2420 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,83 Proz.; berechnet 6,90 Proz.

3.) 0,2514 g Subst. ergaben 12,6 cm^3 N bei 18° C und 714 mm B.
N: Gefunden 8,30 Proz.; berechnet 8,45 Proz.

8.) 2,8 Naphtylfarbstoff.

Pulver: braunrot. Die 0,05 prozentige Lösung hat rotgelbe Farbe und wird nach einiger Zeit trübe durch flimmernde Kriställchen. In konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe löslich.

1.) 0,3203 g Subst. enthielten 0,0697 g NaCl = 21,76 Proz.

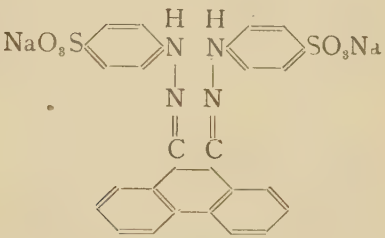
2.) 0,4227 g Subst. ergaben 0,1808 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,76 Proz.; berechnet 6,90 Proz.

3.) 0,2066 g Subst. ergaben 12,3 cm N bei 18° C und 715 mm B.
N: Gefunden 8,21 Proz.; berechnet 8,45 Proz.

X. Eigenschaften der Phenanthrenfarbstoffe.

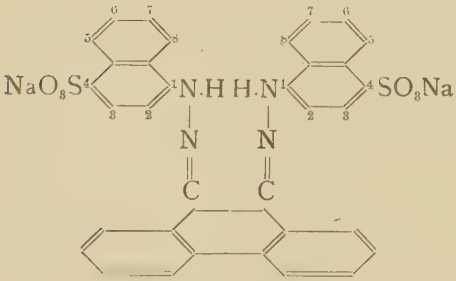
Von diesen sind *neu: Die 1,5 – 1,6 – 1,8 – 2,5 – 2,7 – 2,8 Naphtylverbindungen.* Die *p-Phenyl-* und *1,4 Naphtyl*verbindung wurden analysiert und näher untersucht. Die Farbstoffe haben folgende Formeln:

Typ I



p-Phenyl-Farbstoff; Molek. Gew. 592,32

Typ II



1,4 Naphtylfarbstoff; Molek. Gew. 692,35

1.) p-Phenyl-Farbstoff.

Pulver: feurig orangegelb. Die 0,25 proz. wässrige Lösung hell blutrot. Nach einiger Zeit schwach ölige Konsistenz infolge gelatinöser Durchsetzung. Das Na-Salz bildet beim Verdunsten fein verschlungene Fädchen. Das Ca-Salz, das

in der Kälte flockig ausfällt, kristallisiert aus heissem Wasser in feinen orangegelben Nadeln. Das Mg-Salz, das sich ähnlich verhält, kristallisiert in orangegelben prismatischen Kriställchen, bei denen das häufige Vorkommen von Zwillingen, welche in Kreuzform miteinander verwachsen sind, charakteristisch ist. In konz. H_2SO_4 schön rotviolett löslich. Betreff weiterer Reaktionen siehe Tabelle.

1.) 0,3224 g Subst. enthielten 0,0743 g NaCl = 23,05 Proz.

2.) 0,4026 g Subst. ergaben 0,1865 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 7,71 Proz.; berechnet 7,77 Proz.

3.) 0,2175 g Subst. ergaben 14,5 cm^3 N bei 18° C und 715 mm B.
N: Gefunden 9,35 Proz.; berechnet 9,51 Proz.

2.) 1,4 Naphtylfarbstoff.

Pulver: dunkelrot. Die 0,08 proz. Lösung ist blutrot und bleibt stets klar. In konz. H_2SO_4 mit tiefblauer Farbe und einem Stich ins Violette löslich. Beim vorsichtigen Erwärmen schlägt die Farbe in rotviolett um.

1.) 0,3800 g Subst. enthielten 0,0784 g NaCl = 20,63 Proz.

2.) 0,4063 g Subst. ergaben 0,1675 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,59 Proz.: berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2114 g Subst. ergaben 12,5 cm^3 N bei 19° C und 710 mm B.
N: Gefunden 7,93 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

3.) 1,5 Naphtylfarbstoff.

Pulver: dunkelrot mit bläulichem Stich. Die 0,12 proz. Lösung ist tief violettrot und trübt sich nach längerem Stehen durch gelatinöse Ausscheidungen. In konz. H_2SO_4 blauviolett löslich.

1.) 0,3100 g Subst. enthielten 0,0860 g NaCl = 27,74 Proz.

2.) 0,4144 g Subst. ergaben 0,2002 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,54 Proz ; berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2134 g Subst. ergaben 11,4 cm^3 N bei 18° C und 712 mm B
N: Gefunden 7,95 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

4.) 1,6 Naphtylfarbstoff.

Pulver: dunkelviolettrot. Die 0,17 proz. Lösung ist tief violettrot, zeigt aber nach einiger Zeit schwache gelatinöse Ausscheidungen von flimmernd rotem Aussehen. In konz. H_2SO_4 tiefblau mit violettem Stich löslich. NaOH und HCl erzeugen keine Ausflockung.

1.) 0,3313 g Subst. enthielten 0,0748 g NaCl = 22,59 Proz.

2.) 0,4232 g Subst. ergaben 0,1816 Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,47 Proz.; berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2187 g Subst. ergaben 12,5 cm^3 N bei 18° C und 711 mm B.
N: Gefunden 7,89 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

5.) 1,8 Naphtylfarbstoff.

Pulver: dunkelrot, Stich ins Braune. Die 0,05 proz. Lösung ist hellblutrot und stark trübe von metallisch rot flimmernden mikroskopischen Kriställchen, welche sich öfters büschelig vereinigen. In konz. H_2SO_4 rotviolett löslich.

1.) 0,3105 g Subst. enthielten 0,0579 g NaCl = 18,65 Proz.

2.) 0,4191 g Subst. ergaben 0,1641 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,56 Proz.; berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2124 g Subst. ergaben 12,7 cm^3 N bei 17° C und 713 mm B.
N: Gefunden 7,89 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

6.) 2,5 Naphtylfarbstoff.

Pulver: rot. Die 0,06 proz. Lösung ist feurig scharlachrot und wird bald trübe von metallisch flimmernden roten Kriställchen. In konz. H_2SO_4 rotviolett löslich.

1.) 0,3234 g Subst. enthielten 0,0743 g NaCl = 12,71 Proz.

2.) 0,4118 g Subst. ergaben 0,1355 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,48 Proz.; berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2078 g Subst. ergaben 13,35 cm^3 N bei 18° C und 715 mm B.
N: Gefunden 7,95 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

7.) 2,7 Naphtylfarbstoff.

Pulver: dunkelrot mit braunem Stich. Die 0,08 proz. Lösung ist blutrot und wird nach einiger Zeit sehr fein trübe durch gelatinöse Ausscheidungen. In konz. H_2SO_4 violettrot löslich.

1.) 0,3127 g Subst. enthielten 0,1311 g NaCl = 41,93 Proz.

2.) 0,4231 g Subst. ergaben 0,2649 g Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,50 Proz.; berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2733 g Subst. ergaben 11,8 cm^3 N bei 19° C und 714 mm B.
N: Gefunden 7,96 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

8.) 2,8 Naphtylfarbstoff.

Pulver: feurig scharlach. Die 0,03 proz. Lösung ist hellblutrot und wird bald trübe durch metallisch flimmernde Kriställchen. In konz. H_2SO_4 tief violettrot löslich.

1.) 0,3098 g Subst. enthielten 0,0789 g NaCl = 25,47 Proz.

2.) 0,4056 g Subst. ergaben 0,1864 Na_2SO_4.
Na: Gefunden 6,52 Proz.; berechnet 6,64 Proz.

3.) 0,2203 g Subst. ergaben 12,0 cm^3 N bei 18° C und 715 mm B.
N: Gefunden 7,90 Proz.; berechnet 8,09 Proz.

Andere Salze der Farbstoffsäuren.

Betreff der Salze der *Phenanthren*farbstoffe ist noch zu bemerken, dass alle Ba-, Pb- und Cu-Verbindungen und bei den Naphtylverbindungen auch alle Ca- und Mg-Salze rotflockig und in der Wärme unlöslich ausfallen. Nur bei *1,6* sind das Ca-, Mg- und Cu-Salz in der Wärme etwas löslich.

Bei den *Acenaphten*farbstoffen sind ebenfalls alle Ba- und Pb-Salze unlöslich. Betreff der Ca-, Mg- und Cu-Salze gilt folgende Tabelle. Die Ausflockung erfolgt gelbbraun oder rötlichbraun.

	Ca	*Mg*	*Cu*
Phenyl	In der Wärme löslich	Kein Niederschlag	In der Wärme löslich
1,4	unlöslich	unlöslich	unlöslich
1,5	„	„	unlösl. – Niederschlag in der Wärme dunkler werdend
1,6	„	„	unlöslich
1,8	etwas löslich	etwas löslich	„
2,5	unlöslich	unlöslich	unlösl. – Niederschlag tief braunschwarz
2,7	„	„	unlöslich
2,8	„	etwas löslich	„

Tabellen.

Um die *Löslichkeitsverhältnisse* der Farbstoffe besser zu zeigen, wurden diese nochmals in einer Tabelle zusammengefasst (*Anlage Ia und Ib*). Beim Vergleich ergibt sich die Tatsache, dass die Phenanthrenfarbstoffe durchschnittlich viel schwerer löslich sind wie die Acenaphtenfarbstoffe. Dies mag mit dem erhöhten Kochsalzgehalt zusammenhängen, obwohl man annehmen könnte, dass bei diesen grossen Verdünnungen der Einfluss des letzteren zurückgedrängt werde. Es zeigt sich ferner, dass dieser Kochsalzgehalt manchmal fast doppelt so gross ist wie bei den Acenaphtenfarbstoffen trotz der gleichen Behandlung.

Als am *leichtesten* löslich erwiesen sich bei den Acenaphtenfarbstoffen die Verbindungen: *Phenyl, 1,5, 1,6, 2,5,* bei den Phenanthrenfarbstoffen: *Phenyl, 1,5, 1,6;* am *schwersten* löslich erwiesen sich bei den Acenaphtenfarbstoffen die Verbindungen: *1,4, 1,8, 2,7, 2,8* und bei den Phenanthrenfarbstoffen: *1,8, 2,5, 2,8.* Der *1,4* Phenanthrenfarbstoff ist leichter löslich wie der *1,4* Acenaphtenfarbstoff, der *2,5* Phenanthrenfarbstoff dagegen viel schwerer löslich wie der *2,5* Acenaphtenfarbstoff.

Eine *2. Tabelle* (II) gibt eine graphische Darstellung des *Kochsalzgehaltes* der Farbstoffe. Eine Beziehung zu deren Löslichkeit lässt sich insoferne finden, als bei den Acenaphtenfarbstoffen die jeweiligen *Maxima* der Kurven am schwersten löslich in H_2O sind, während bei den Phenanthrenfarbstoffen die *Minima* der Kurve sich in Wasser am schwersten lösen. (S. Tabelle Ia und Ib). Bei den am leichtest löslichen Körpern ist es umgekehrt.

Eine *3. Tabelle* (Anlage IIIa und IIIb) gibt Aufschluss über das *Verhalten* der Farbstoffe gegenüber *Alkohol, Säuren* und *Laugen.* Hier ist erwähnenswert, dass sich bei den Phenanthrenverbindungen die *Phenyl, 1,8* und die β-*Farbstoffe* in konz. H_2SO_4 mit *rotvioletter*, die α-*Farbstoffe* dagegen mit *blauvioletter* Farbe lösen, eine Tatsache, die auch später beim Ausfärben in Erscheinung tritt. Bei den Acenaphtenfarbstoffen ist dies weniger bemerkbar.

XI. Ausfärbungen.

Zur weiteren Beurteilung der Farbstoffe wurden Färbeversuche auf *Wolle* angestellt.

Zu diesem Zweck wurden je 0,25 g Farbstoff bezw. die diesem Gewicht entsprechende kochsalzhaltige Menge in dem gerade ausreichenden Volumen Wasser gelöst und die sorgfältig filtrierte Lösung auf eine durch 50 oder 100 teilbare Zahl aufgefüllt. Der fünfte Teil der Lösung (0,05 g) entsprach dann einer 1proz. Wollfärbung, da Wollstränge

von 5 g Gewicht zur Verwendung kamen. Zum Färben selbst wurden die Wollstränge zunächst in kaltem Wasser eingeweicht, dann in die mit heissem Wasser gefüllten Färbebäder gebracht und darin 5 Minuten häufig auf- und abgezogen. Dann wurden 10 cm^3 10proz. Glaubersalzlösung zugegeben und der Wollstrang wieder 10 bis 15 Minuten umgezogen. Hierauf wurde die Farbstofflösung (0,05 g) zugesetzt und nach 10 Minuten unter ständigem Verhängen des Wollstranges noch 2,5 cm^3 10proz. H_2SO_4. Dann wurde so lange gefärbt, bis das Bad erschöpft war bezw. die Flüssigkeit farblos ablief, was einer Zeitdauer von 1 Stunde entsprach. Die Stränge wurden dann bezeichnet und zirka viermal in gewöhnlichem Wasser ausgewaschen. Endlich wurden sie durch eine Wringmaschine gedrückt und durch Aufhängen an einem Glasstab getrocknet. Die Phenanthrenfarbstoffbäder zogen etwas besser aus wie die Acenaphtenfarbstoffe.

Beim Vergleich der Ausfärbungen ergab sich folgendes Bild:[1])

	Acenaphten	*Phenanthren*
p-Phenyl	rein gelb	rein orange
1,4 Naphtyl	orange	purpurrot
1,5 „	orange	purpurrot
1,6 „	orange (Stich ins Bräunliche)	purpurrot (Stich ins Bläuliche)
1,8 „	gelbbraun	rotbraun
2,5 „	gelbbraun	rotbraun
2,7 „	gelbbraun	rotbraun
2,8 „	gelbbraun (Stich ins Orange)	rotbraun (Stich in Rötliche)

Es zeigte sich demnach, dass die drei ersten α-Naphtylverbindungen einen *gleichen* Farbenton aufwiesen und dass ferner die *1,8* und die β-Naphtylverbindungen in der Farbe miteinander übereinstimmten. Bemerkenswert war allerdings,

[1]) Die Originalproben sind der Originalschrift beigelegt worden.

dass die *1,8* als α-Verbindung in ihrer Farbe schon zu den β-Verbindungen gehörte. Beachtenswert war ferner, dass sowohl die drei α-Verbindungen gegen *1,6* hin eine Nuancenvertiefung erfuhren (Stich ins Braune bezw. Blaue), als auch die *1,8* und β-Verbindungen nach *2,8* hin (Stich ins Orange bezw. Rote). Wollte man die Farbstoffe demnach nach ihrer Farbe genauer ordnen, dann wäre die Reihenfolge diese: *Phenyl*, *1,8*, β-Verbindungen (*2,5 – 2,7 – 2,8*), α Verbindungen (*1,4 – 1,5 – 1,6*). Die Regelmässigkeit in den einzelnen Farbentönen zeigte sich aber nicht nur beim Vergleich jeder Farbstoffreihe für sich, sondern auch beim Vergleich mit der korrespondierenden Serie. Der gelben Farbe entsprach orange, der orangen entsprach purpur und der gelbbraunen entsprach rotbraun.

XII. Echtheitsprüfungen.

Die Echtheitsprüfungen wurden mit Ausnahme der Dekatur- und Lichtechtheit nach den von Friedländer, Möhlau und Schultz in der Zeitschrift f. Farben- und Textilindustrie **1902**, I, 194 empfohlenen Vorschriften durchgeführt.[1])

Zunächst folgen die Prüfungen, bei denen beide Arten von Farbstoffen ganz hervorragenden Echtheitsanforderungen standhielten.

1. Walkechtheit.

Die gefärbte Wolle wurde mit weisser Wolle und Baumwolle verflochten und in eine 50° warme Lösung von 10 g Kernseife und 2 g Soda in 1 Liter Wasser eingelegt, 10 Minuten lang geknetet und gerieben, 10 Minuten in der Lauge liegen gelassen, dann gut in reinem Wasser gespült, ausgerungen und getrocknet.

Befund: Weder die mitverflochtene weisse Wolle, noch die Baumwolle hatten eine Färbung angenommen, obwohl die Wollfasern durch die Walke vollständig zerfasert worden

[1]) Die Originalproben sind der Originalschrift beigelegt worden.

waren. Blutung war demnach nicht eingetreten. Die gefärbte Wolle hatte sich ebenfalls in ihrer Farbe nicht verändert.

2. Schwefelechtheit.

Das mit weisser Wolle verflochtene angefeuchtete Muster wurde 8 Stunden lang in die Schwefelkammer gehängt, dann gut gespült und getrocknet.

Befund: Die mitverflochtene weisse Wolle hatte keine Anfärbung erlitten. Auch wurden die Farben durch die schweflige Säure nicht verändert.

3. Karbonisationsechtheit.

Die Wolle wurde mit H_2SO_4 von 4° Bé durchtränkt, abgewunden und zwischen Wollstoff bei 85° bis 90° getrocknet, dann in kalter Sodalösung von 4° Bé umgezogen, gespült und getrocknet.

Befund: Irgendwelche Farb- oder sonstige Aenderung war *nicht* eingetreten.

4. Alkaliechtheit.

Die Färbung wurde mit 20proz. Ammoniak-Flüssigkeit betupft und trocknen gelassen.

Befund: Irgendwelche Aenderung war nicht zu konstatieren. Die betupften Stellen liessen sich nicht mehr ausfindig machen.

Nun folgen die Echtheitsprüfungen, bei denen Abweichungen gefunden wurden *(s. Tabelle IVa u. IVb).*

5. Säureechtheit.

Die gefärbte Wolle wurde mit 15proz. Salzsäure betupft und trocknen gelassen.

Befund: 1.) Bei der *Phenyl-*, den *1,4 – 1,5 – 1,6* Naphtylverbindungen der *Acenaphten*farbstoffe trat Verfärbung ein, nämlich der Reihe nach in rötlichbraun, hellbraun und zwei-

mal dunkelbraun. Bei der *1,8* und den β-Verbindungen liess sich eine Veränderung nur undeutlich nachweisen.

2.) Bei den *Phenantren*farbstoffen trat nur bei der *1,4*-Naphtylverbindung eine sehr schwache Farbänderung nach hellrot ein.

6. Kalkechtheit.

Die nasse Probe wurde mit zu Brei angerührtem gelöschten Kalk bestrichen, getrocknet und nach 1 Stunde abgebürstet.

Befund: 1.) *Acenaphten*farbstoffe: Die *Phenyl-*, sowie *1,8*-Naphtyl- und die β-Verbindungen waren in der Farbe stumpfer geworden. Doch war die Aenderung nicht bedeutend. Die drei α-Verbindungen dagegen waren alle braun geworden.

2.) *Phenanthren*farbstoffe: Sie waren nur etwas stumpfer in der Farbe geworden. Sonstige Veränderungen waren nicht zu bemerken.

Erwähnt sei noch, dass die Farben mit Ausnahme der 3 α-Verbindungen der Acenaphtenfarbstoffe sich nach längerem Liegen an der Luft wieder auffrischten.

7. Bügelechtheit.

Die trockenen Ausfärbungen wurden heiss gebügelt und sofort und nochmal nach einiger Zeit mit der ursprünglichen Färbung verglichen.

Befund: 1.) *Acenaphten*farbstoffe: Die *1,5* und *1,6* Naphtyl-Verbindungen wurden etwas heller, nahmen aber beim Abkühlen die ursprüngliche Farbe wieder an. Die übrigen Farben blieben unverändert.

2.) *Phenanthren*farbstoffe: Mit Ausnahme von *1,8* Naphtyl, welches etwas dunkler wurde, beim Abkühlen aber wieder die ursprüngliche Farbe annahm, blieb alles unverändert.

8. Dekaturechtheit.

(Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **1902,** Heft 24; ferner Färber-Zeitg. **1910,** Heft 19.)

a) Die mit weisser Baumwolle und Wolle durchflochtene Probe wurde $^1/_2$ Stunde in *reinem* Wasser *gekocht.* (Es ist dies vielleicht die schärfste Echtheitsprobe für Wollfärbungen.)

Befund: Sowohl bei den Acenaphten- wie Phenanthrenfarbstoffen trat Blutung ein und wurde die mitverflochtene weisse Wolle angefärbt. Die Baumwolle blieb weiss.

b) Da manche Farben vorstehende Prüfung nur gut überstehen, wenn das verwendete Wasser mit Essigsäure angesäuert ist, so wurden die Wollproben in derselben Weise mit einer nur 2prozentigen Essigsäurelösung gekocht. In der Tat wurde dadurch das Bluten sehr zurückgehalten, wenn auch nicht ganz verhindert.

9. Lichtechtheit.

Die Wollfärbungen wurden während eines halben Monats zur einen Hälfte möglichst viel dem Sonnenlicht ausgesetzt, zur anderen Hälfte mit Papier lichtundurchlässig umwickelt.

Befund: Sowohl bei den Acenaphten- wie Phenanthrenfarbstoffen trat eine gewisse Ausbleichung ein, namentlich bei den drei α- und den drei β-Verbindungen. Bei längerem Liegen in zerstreutem Tageslicht kehrten die ursprünglichen Farben teilweise zurück, und zwar bei den Phenanthrenverbindungen schneller wie bei den Acenaphtenverbindungen.

Zusammenfassung.

Auf Grund dieser Prüfungen ergibt sich zwar einerseits die Thatsache, dass die dargestellten Acenaphtenfarbstoffe in verschiedenen Fällen grossen Echtheitsanforderungen genügen, anderseits aber zeigt sich doch, dass sie darin den Phenanthrenfarbstoffen nachstehen, deren Echtheitsgrade in vielen Beziehungen höher sind.

Tabelle Ia.

Löslichkeit der Acenaphtenfarbstoffe.

Farbstoffe	Kochsalzgehalt: %	Abgewogene Menge entspr. 0,25 g reinem Farbstoff	Wasser: cm^3	Farbe der abfiltrierten klaren Lösung	Verhalten nach mehrtägigem Stehen	Farbstoffgehalt der Lösungen in %	Bemerkungen
p-Phenyl	14,63	0,2930	100	Orange	Klar	0,25	
1,4 Naphtyl	19,58	0,3110	600	Orangegelb	Trübe: flimmernde Kriställchen	0,04	
1,5 „	13,96	0,2905	100	Dunkelorangegelb	Stark trübe: schön bronce schimmernde Kriställchen	0,25	
1,6 „	13,23	0,2880	100	Tief dunkelrotgelb mit Stich ins Rote	Anfangs fast ölige Konsistenz, dann sehr feine gelatinöse Ausscheidung, die metallisch flimmert.	0,25	
1,8 „	28,48	0,3495	500	Orangegelb; wenn trübe: gelbbraun	Schwach trübe von bronzefarbenen Kriställchen	0,05	
2,5 „	6,50	0,2765	100	Tief dunkelrotgelb	Klar	0,25	[1]) Die Farbe der 2,7 Acenaphtenfarbstofflösung ist sehr ähnlich der 2,7 Phenanthrenlösung.
2,7 „	35,17	0,3855	300	Rotgelb; wenn trübe: dunkelbraun[1])	Trübe von suspendierten metall. schimm. Kriställchen.	0,08	
2,8 „	21,76	0,3195	500	Rotgelb[2])	Schwach trübe von metall. flimm. Blättchen	0,05	[2]) Die Farbe der 2,8 Acenaphtenfarbstofflösung spielt ebenfalls ins Rötliche.

Tabelle Ib. **Löslichkeit der Phenanthrenfarbstoffe.**

Farbstoffe	Kochsalzgehalt: %	Abgewogene Menge entspr. 0,25 g reinem Farbstoff	Wasser cm^3	Farbe der abfiltriert. klaren Lösung	Verhalten nach mehrtägigem Stehen	Farbstoffgehalt der Lösungen in %	Bemerkungen
p-Phenyl	23,04	0,3250	100	Hell blutrot	Schwach ölige Konsistenz infolge feiner gelatinösen Durchsetzung	0,25	
1,4 Naphtyl	20,63	0,3150	300	Blutrot	Klar	0,08	
1,5 „	27,74	0,3460	200	Tief violettrot	Schwach trübe von gelatinösen Ausscheidungen Kein metall. Flimmern.	0,12	
1,6 „	22,59	0,3230	150	Tief violettrot	Feiner Schleier durch gelatinöse Durchsetzung von metallisch rotem Schimmer	0,17	
1,8 „	18,65	0,3070	500	Hell blutrot	Stark trübe von roten metall. flimmernden Blättchen	0,05	
2,5 „	12,71	0,2865	400	Feurig scharlach	Sehr stark trübe von flimmernden Blättchen	0,06	
2 7 „	41,93	0,4305	300	Blutrot[1])	Sehr feine gelatinöse Trübung	0,08	[1]) Farbe der 2,7 Phenanthrenlösung ähnlich der 2,7 Acenaphtenlösung.
2,8 „	25,47	0,3355	800	Hell blutrot	Stark trübe von metallisch flimmernden Kriställchen	0,03	

Anlage II.

Kochsalz-Gehalt der Farbstoffe.

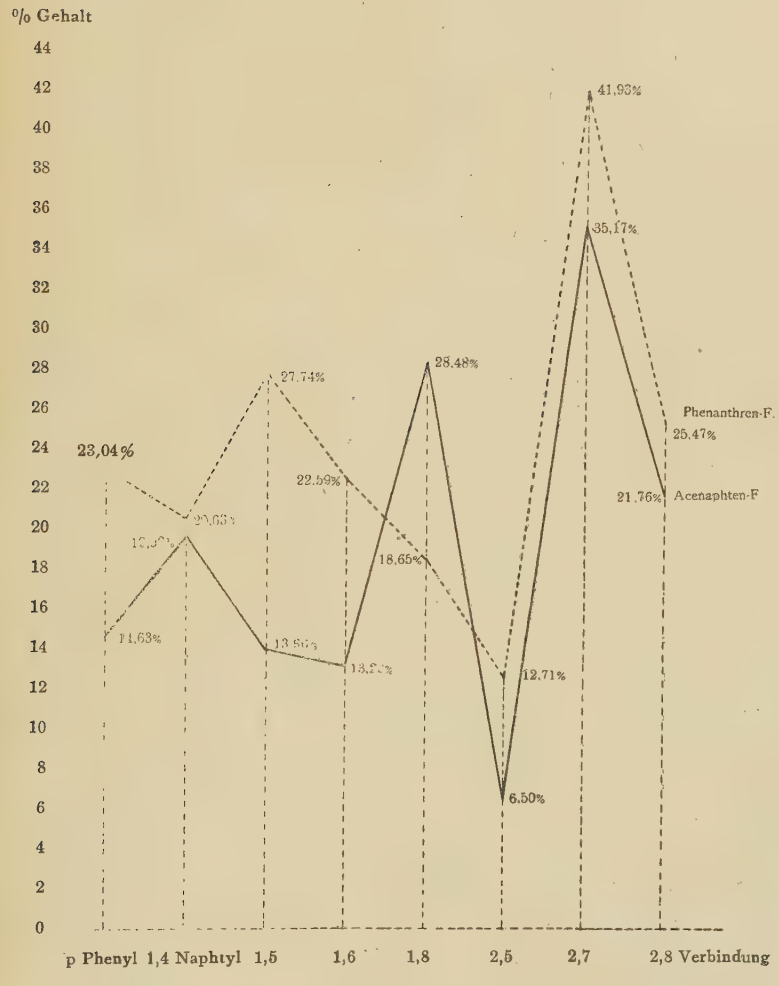


Tabelle IIIa. **Eigenschaften der Acenaphtenfarbstoffe.**

Farbstoffe	Farbe des Pulvers	Alkohol	Konz. H_2SO_4	Verdünnen mit Wasser	Salzsäure	Natronlauge
		Pulver			Farbstofflösung s. Tabelle Ia	
p-Phenyl	gelb	Etwas lösl. m. gelber Farbe	Durchsicht: rotgelb, Aufsicht: schwarz	Bleibt klar, auch beim Abkühlen bis 0° C	Bleibt klar, auch beim Abkühlen bis 0° C	Blutrote Färbung, klar; auch beim Abkühlen bis 0° C
1,4 Naphtyl	braunrot	Etwas lösl. m. hellgelber Farbe	Braunrot; schlägt beimErwärmen in schwarzbraun um	Zunächst gelb und klar, dann flockige gelbe Ausscheidung	Gelbe Ausflockung	Klar, Vertiefung der Farbe nach rot
1,5 „	braunrot	Etwas lösl. m. gelber Farbe	Dunkelrotbraun; in Aufs.: schwarz	Zun. braungelb, dann flockige Ausscheidg.	Gelbbraune Ausflockung	Klar, tief braunrot löslich
1,6 „	braun	Etwas lösl. m. gelbbrauner Farbe	Tief braunrot	Zunächst braungelb, dann flockige Ausscheidung	Anfangs klar, in konz. Lösung gelbbraune Ausflockung	Löslich, Vertiefung der Farbe nach rot
1,8 „	rotbraun	Etwas lösl. m. orangegelber Farbe	Tief blutrot. In Aufsicht: dunkelbraun	Zunächst gelb, dann gelbbraune flockige Ausscheidung	Gelbbraune Ausflockung	Klar, Vertiefung der Farbe nach rot
2,5 „	braun	Etwas lösl. m. gelber Farbe	Braunrot	Zunächst rötlichgelb, dann braune Ausflockung	Rötlichbraune Ausflockung, beim Erhitzen erfolgt Lösung, beim Abkühlen wieder Ausflockung	In verd. Lösung tiefblutrote Farbe, in konz. Lösung teilweise Ausflockung
2,7 „	gelbbraun	Etwas lösl. m. gelber Farbe	Zuerst braun, dann tief blutrot	Zun. hellorange, dann flockige Ausscheidg. mit bläulichem Stich	Anfangs klar, später gelbbraune Ausflockung	Anfangs klar und tief dunkelrot, später teilweise Ausflockung
2,8 „	braunrot	Etwas lösl. m. orangegelber Farbe	Braunrot	Zunächst orange, dann Ausflockung	Gelbbraune Ausflockung	Tief dunkelrot löslich, später teilweise Ausflockung

Tabelle IIIb. **Eigenschaften der Phenanthrenfarbstoffe.**

Farbstoffe	Farbe des Pulvers	Alkohol	Konzentr. H_2SO_4	Verdünnen mit Wasser	Salzsäure	Natronlauge
		Pulver			Farbstofflösung s. Tabelle Ib	
p-Phenyl	Feurig orangegelb	Etwas lösl. m. oranger Farbe	Schön rotviolett	Zunächst gelb und klar, dann gelbe Ausflockung	Orange Ausflockung; beim Verdünnen mit Wasser und Erhitzen erfolgt Lösung. Beim Abkühlen wieder flockige Ausscheidg.	Orange Ausflockung. Beim Erwärmen tiefrot löslich, beim Erkalten wieder ausfallend
1,4 Naphtyl	Dunkelrot	Etwas lösl. m. tieforanger Farbe	Tiefblau u. Stich ins Violette. Beim Erwärmen Umschlag der Farbe in rotviolett	Zunächst rot u. klar, dann rote Ausflockung	Rötliche Ausflockung, in der Wärme unlöslich	Rote Ausflockung, in der Wärme teilweise mit tiefroter Farbe löslich
1,5 „	Dunkelrot m. Stich ins Bläuliche	Etwas lösl. m. oranger Farbe	Blauviolett	Zunächst rötlichbraun, dann rote Ausflockung	Rote Ausflockung, in der Wärme unlöslich	Rote Ausflockung, löslich in Wärme
1,6 „	Dunkelviolettrot	Etwas lösl. m. rötlich. Farbe	Tiefblau, Stich ins Violette	Zunächst rosa, dann rote Ausflockung	Klar	Klar, beim Erwärmen Vertiefung der Nuance
1,8 „	Rot	Etwas lösl. m. oranger Farbe	Rotviolett	Zunächst rötlich, dann rote Ausflockung	Rote Ausflockung	Teilweise rote Ausflockung
2,5 „	Rot	Etwas lösl. m. oranger Farbe	Rotviolett	Zunächst rot, dann Ausflockung	Anfangs klar, später rote Ausflockung	Anfangs klar, später teilweise rote Ausflockung
2,7 „	Dunkelrot m. Stich i. Bräunl.	Etwas lösl. m. oranger Farbe	Violettrot	Zun. orange, dann rötliche Ausflockung	Anfangs klar, später rötliche Ausflockung	Teilweise rötliche Ausflockung
2,8 „	Feurig scharlach	Etwas lösl. m. oranger Farbe	Tief violettrot	Zunächst rosa, dann rote Ausflockung	Anfangs klar, später örtliche Ausflockung	Teilweise rötliche Ausflockung

Tabelle IVa.

Echtheitsprüfungen der Acenaphtenfarbstoffe.

Farbstoffe	5. Säure-Echtheit	6. Kalk-Echtheit	7. Bügel-Echtheit	8a. Dekatur-Echtheit in reinem Wasser	8b. Dekatur-Echtheit in verdünnter Essigsäure 1:50	9. Licht-Echtheit	Bemerkungen
				Die mitverflochtene weisse Wolle färbt sich:	Die mitverflochtene weisse Wolle färbt sich:		
p-Phenyl	Wird braunrot	Unverändert, Farbe stumpfer	Unverändert	Schwach gelb, die ursprüngliche gefärbte Wolle nimmt grünlichen Stich an	Schwach gelb (fast weiss)	Schwach veränd.	Bei der Prüfung auf Walkechtheit nimmt die Seifenlauge schwache Färbung an.
1,4 Naphtyl	Wird braun	Braun	do.	Schwach rotbraun	Fast weiss	do.	Bei der Prüfung auf Dekaturechtheit nimmt das kochende reine Wasser schwach gelbe bis rötliche Färbung an, das mit Essigsäure versetzte nicht.
1,5 „	Wird dunkelbraun	do.	Etwas heller, wird beim Erkalten wieder normal	Stark rotbraun	do.	Stark verändert nach braunrot	
1,6 „	do.	do.	do.	Schwach rotbraun	Schwach rotbraun	do.	
1,8 „	Unverändert	Unverändert, Farbe stumpfer	Unverändert	Stark gelbbraun	Stark gelbbraun	Kaum verändert	
2,5 „	Schwach dunkler	do.	do.	Schwachgelbbraun	Sehr schwach gelbbraun	Stark verändert nach braungelb	
2,7 „	do.	do.	do.	do.	do.	do.	
2,8 „	do.	do.	do.	Stark gelbbraun	do.	Schwach veränd. nach braungelb	
		Nach längerem Liegen an der Luft werden die Farben mit Ausnahme der 3 α-Naphtylverbindun-		Baumwolle unverändert	Baumwolle unverändert	Nach längerem Liegen im zerstreuten Tageslicht erfolgt allmähliche Rückkehr der ursprüngl. Farbe	

Tabelle IVb.

Echtheitsprüfungen der Phenanthrenfarbstoffe.

Farbstoffe	5. Säure-Echtheit	6. Kalk-Echtheit	7. Bügel-Echtheit	8a. Dekatur-Echtheit in reinem Wasser	8b. Dekatur-Echtheit in verdünnter Essigsäure 1:50	9. Licht-Echtheit	Bemerkungen
				Die mitverflochtene weisse Wolle färbt sich:	Die mitverflochtene weisse Wolle färbt sich:		
p-Phenyl	Unverändert	Unverändert, Farbe stumpfer	Unverändert	Stark orangegelb	Stark orangegelb	Kaum verändert	Bei der Prüfung auf Walkechtheit tritt schwache Färbung der Seifenlauge ein. Bei der Prüfung auf Dekaturechtheit nimmt das kochende reine Wasser schwachrote Färbung an, das mit Essigsäure versetzte dagegen nicht.
1,4 Naphtyl	Schwach hellrot	do.	do.	Stark rot	Fast weiss	Schwach verändert	
1,5 „	Unverändert	do.	do.	Schwach rot	Schwach rot	Stark verändert nach blaurot	
1,6 „	do.	do.	do.	Sehr schwach rot	Fast weiss	do.	
1,8 „	do.	do.	Etwas dunkler, wird b. Erkalten wieder normal	Stark orangerot	Schwach orangerot	Kaum verändert	
2,5 „	do.	do.	Unverändert	do.	do.	Schwach verändert	
2,7 „	Undeutliche Verfärbung	do.	do.	do.	Fast weiss	do.	
2,8 „	Unverändert	do.	do.	Schwach orangerot	Schwach orangerot	do.	
		Nach läng. Liegen an der Luft tritt wieder Auffrischung ein.		Die mitverflochtene Baumwolle bleibt weiss	Die mitverflochtene Baumwolle bleibt weiss	Nach läng. Liegen im zerstreuten Tageslicht erfolgt bald Rückkehr d. ursprüngl. Farbe	